

Dichtefunktional-Berechnungen zur Dotierung von Zinkoxid

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

an der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen

von

Johann Gutjahr

Betreuer: Prof. Dr. Peter Kratzer

Korreferent: Prof. Dr. Peter Entel

Tag der mündlichen Prüfung: 21.03.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.1.1	Warum soll ZnO p-leitend werden?	3
1.2	Intrinsische Punkt-Defekte in ZnO	4
1.2.1	Sauerstoffleerstelle	4
1.2.2	Sauerstoff als Zwischengitteratom	5
1.2.3	Sauerstoff-Antisite	5
1.2.4	Zinkleerstelle	6
1.2.5	Zink als Zwischengitteratom	6
1.2.6	Zink-Antisite	6
1.2.7	Wasserstoffstörstelle	6
2	Dichtefunktionaltheorie	9
2.1	Einleitung	9
2.2	Hartree-Näherung	10
2.3	Hartree-Fock-Näherung	11
2.4	Thomas-Fermi-Modell	12
2.5	Dichtefunktionaltheorie nach Kohn und Sham	13
2.5.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme	14
2.6	Kohn-Sham-Formalismus	17
2.7	Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen	21
2.7.1	Die Ebene-Wellen-Basisfunktionen	21
2.7.2	Die numerischen atomzentrierte Basisfunktionen	24
2.8	Lokale-Dichte-Näherung	24
2.8.1	Die Spin-abhängige DFT	25
2.8.2	GGA-Näherung	25

2.9	Hybridfunktionale in DFT	26
2.9.1	Abgeschirmtes Hybridfunktional	27
3	Bildungsenergie und Umladungsniveau	31
3.1	Formationsenergie eines Punktdefekts	31
3.2	Das Umladungsniveau eines Defekts	36
4	Stickstoff-Dotierung eines ZnO-Festkörpers	39
4.1	Stickstoff als Defekt in ZnO	41
4.1.1	Formationsenergie eines N _O -Defekts	42
4.1.2	Orbitalstruktur eines N _O -Defekts	44
4.1.3	Umladungsniveaus eines N _O -Defekts	46
5	Stickstoff-Dotierung von ZnO-Nanopartikeln	51
5.1	Präparation von ZnO-Nanopartikeln	52
5.1.1	Vergleich der ZnO-Nanopartikel mit dem Festkörper	56
5.1.2	PBE- und HSE-Funktionalvergleich	57
5.2	Der N _O -Defekt bei Nanopartikeln mit unterschiedlicher Passivierung	58
5.3	Affinität und Ionisationsenergie des Nanopartikels	60
5.4	Wasserstoff-Bindungsenergie	63
6	Stickstoff-Dotierung von ZnO-Schichten	69
6.1	Präparation von ZnO-Schichten	69
6.2	Die Bedeckung der nicht polaren ZnO-Oberfläche	71
6.2.1	Alternative Bedeckung der nicht polaren ZnO-Oberfläche	74
6.3	Eigenschaften des N _O -Defekts bei den ZnO-Schichten	76
7	Aluminium- und Bor-Dotierung von ZnO-Festkörpern	81
7.1	Aluminium- und Bordefekte in ZnO	82
7.1.1	Formationsenergie der Al _{Zn} und B _{Zn} Defekte	83
7.1.2	Umladungsniveaus der Al _{Zn} und B _{Zn} Defekte	84
7.2	Elektronische Bandstruktur von ZnO	85
7.2.1	Elektronische Bandstruktur von Al-, B-dotiertem ZnO	86
7.2.2	Effektive Masse von Al-, B-dotiertem ZnO	86
8	Zusammenfassung	89

9	Abstract	91
10	Literaturverzeichnis	93
A	Strukturparameter	105
A.1	Bestimmung der Gitterkonstanten	106
A.1.1	Chemische Bindung	109
A.1.2	Passivierung der gebrochenen Zn- und O-Bindungen	110
B	Die Desorptions- und Formationsenergie	111
C	Die Zustandsdichte	113
D	Bandstruktur und Bestimmung der effektiven Masse	115
D.0.3	Bestimmung der effektiven Masse	115
E	Basissätze und Konvergenztests	117
E.0.4	Die Energiekonvergenz in AIMS	119
E.0.5	Die Energiekonvergenz in VASP	119

KAPITEL 1

Einleitung

Das Material Zinkoxid (ZnO) wird schon seit Tausenden von Jahren verwendet. Bereits in alten ägyptischen Papyrusschriften (2000 v.Chr.) wurde die Anwendung von Zink in medizinischen Hautcremes erwähnt [1]. Im festen Zustand ist ZnO farblos bzw. durchsichtig, aber sehr kleine Kristalle bzw. das Pulver erscheinen aufgrund der Lichtbrechung weiß. Deswegen wurde es am Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts als Farbmittel (Werbung von 1868, siehe Abb.1.1) angewendet.

Später fand es auch seine Anwendung in der Gummi-Industrie. Es dient dort zur Verkürzung von Vulkanisationsprozessen. Auch heutzutage ist diese Art der Anwendung von Zinkoxid die quantitativ bedeutendste. Die jährliche Produktion beträgt eine halbe Million Tonnen[2].

Jedoch sind die Anwendungsgebiete heute viel zahlreicher und in den letzten Jahren ist

ZnO auch in der Halbleiterphysik in den Fokus gerückt. ZnO ist ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 3.4 eV und hat einige entscheidende Vorteile gegenüber anderen ähnlichen Materialien wie GaN: Zum einen ist die Technik des



Abbildung 1.1: Werbung aus dem Jahr 1868. ZnO wurde als Zinkweiss, Schneeweiss, Chinesischweiss oder Ewigweiss bezeichnet [2]

Materialwachstums viel einfacher, wodurch es kostengünstig und wirtschaftlicher wird, und zum anderen bietet es die Möglichkeit der Probenproduktion von hoher Qualität. ZnO hat eine große Exciton-Bindungsenergie, nämlich 60-100 eV, wodurch die Herstellung von Lasern mit sehr hoher Effizienz bei Raumtemperatur ermöglicht wird. Außerdem kann die Energielücke durch Beimischung von Mg oder Cd variiert werden [3]. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die sich ZnO als Material widmen. An dieser Stelle möchte ich jedoch einige Übersichtsartikel hervorheben: [4, 5, 6, 7, 2, 8, 1, 9, 10].

Die größte Herausforderung liegt in der Dotierung von ZnO. Es ist bisher weder gelungen reproduzierbare Proben herzustellen, noch ist gelungen, eine theoretische Voraussage zu treffen wie es zu erreichen ist, dass ZnO p-leitend wird. Der bisher meistdiskutierte und vielversprechendste Kandidat zum Dotieren ist Stickstoff N. Stickstoff hat ein Elektron weniger als Sauerstoff und ist ihm am ähnlichsten z.B. im Atomradius, es sollte daher ein hervorragender Kandidat zum Dotieren als Substitutionsstörstelle sein, O wird dabei durch N substituiert.

1.1 Motivation

In dieser Arbeit werde ich die Dotierung von ZnO studieren. Wie bereits angedeutet, ist es noch nicht eindeutig klar, ob ZnO die p-Leitfähigkeit haben kann. Die unterschiedliche Aussagen in der Forschungsliteratur (siehe Kap. 1.1.1) bestätigen dieses. Deswegen beschäftigt sich der größte Teil dieser Arbeit mit den theoretischen Untersuchungen der Stickstoff-Dotierung, wobei sehr unterschiedliche ZnO-Strukturen untersucht werden: In Kapitel 4 die Stickstoff-Dotierung des ZnO-Festkörpers, in Kapitel 5 die Stickstoff-Dotierung von ZnO-Nanopartikeln und in Kapitel 6 die Stickstoff-Dotierung von ZnO-Schichten. Aufgrund des großen Interesses am n-leitfähigen ZnO-Material (siehe Kap.1.2) ist in Kapitel die Al- und B- Dotierung des ZnO-Festkörpers ebenfalls untersucht.

Alle Ergebnisse und Aussagen dieser Arbeit basieren auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die Einzelheiten dieser Methode sind im Kapitel 2 erläutert. Darüber hinaus ist im Kapitel 3 gezeigt, wie die DFT-Berechnungen ausgenutzt werden können, um bestimmte Eigenschaften wie das Umladungsniveau oder die Formationsenergie auszurechnen. Diese Eigenschaften sollen helfen die Aussage über die Leitfähigkeit des Materials zu treffen.

1.1.1 Warum soll ZnO p-leitend werden?

Wie bereits oben erwähnt, ist ZnO ein Halbleiter mit großer Bandlücke und kann daher zur Herstellung von ultravioletten und blauen Leuchtdioden (LEDs) genutzt werden. Die kurzwelligen LEDs werden zur Produktion von Bildschirmen oder Beleuchtung sowie in der Datenspeicherung angewandt. Deswegen forscht man nach potenziellen Materialien, die zum Bau von kurzwelligen LEDs genutzt werden können. Jedoch benötigt man sowohl n- als auch p-leitende Materialien, um den p-n-Übergang herzustellen.

Als einer der Ersten hat Look [11] p-leitende ZnO-Proben präsentiert, die mittels MBE (engl. *molecular beam epitaxy*) hergestellt wurden.

	J_{Te} (Å/s)	[N] (/cm ³)	n_e (/cm ³)	Carrier type	μ [cm ² /(Vs)]	ρ $\Omega \cdot cm$
u-ZnO	-	-	4×10^{16}	n	94	1.73
ZnO:N	-	3×10^{20}	2.5×10^{17}	n	8	3
ZnO:[N+Te]	0.03	2×10^{21}	5.8×10^{15}	p	21	49
ZnO:[N+Te]	0.06	1×10^{21}	4×10^{16}	p	11	13

Tabelle 1.1: Elektronische Eigenschaften und Stickstoffkonzentration bei verschiedenen Proben [12]

Park hat in seiner Arbeit ZnO-Proben hergestellt, die p-type leitend sind, dabei wurde ZnO mit N und Te dotiert. Außerdem hat Park gezeigt [12], dass sowohl reines als auch N-dotiertes ZnO n-Leitfähigkeit hat (Abbildung 1.1). Dies hängt möglicherweise mit vorhandenen Defekten (siehe unten) zusammen. Tsukazaki *et al.* [13] haben nicht nur demonstriert, dass N-dotiertes ZnO p-leitend werden kann, sondern dass es möglich ist, einen p-i-n-Übergang zu bauen. Ihre Proben hatten eine Stickstoffkonzentration von $c_N = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und eine Lochmobilität von $\mu = 5\text{--}8 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei Raumtemperatur. Das Elektrolumineszenzspektrum zeigte Regionen zwischen dem violetten und grünen Bereich.

Es gibt auch Arbeiten, die das Gegenteil belegen. Tarun *et al.* [14] haben zum Beispiel experimentell gezeigt, dass der N-Defekt den Charakter einer tiefen Störstelle hat. Ihre Aussage wurde auch durch zahlreiche aktuelle theoretische Un-

tersuchungen bestätigt, vor allem durch Lyons *et al.* [15]. Er hat bei seinen DFT-Berechnungen neue Hybrid-Funktionale angewandt (HSE, PBE0), die die ZnO-Bandlücke in der Nähe des experimentellen Wertes wiedergeben. Frühere DFT-Rechnungen mit dem PBE-Funktional können nicht ernsthaft in Erwägung gezogen werden. Denn das Umladungsniveau von ca. 0.4 eV kam durch die total unterschätzte Bandlücke von ca. 0.8 eV zu niedrig heraus. Hybrid-Funktionale lösen das Bandlücken-Problem und der N_O -Defekt hat einen tiefen Charakter, da das Umladungsniveau bei ca. 1.4 eV in der Bandlücke liegt.

1.2 Intrinsische Punkt-Defekte in ZnO

Bei vielen ZnO-Proben lässt sich eine ungewollte n-Leitfähigkeit beobachten. Es kann daher zu einer Kompensation von Akzeptoren durch Donatoren bei der Herstellung der p-Typ-Proben kommen. Andererseits kann auch die n-Leitfähigkeit genutzt werden, z.B. als transparenter Frontkontakt in den Solarzellen [16, 17] oder auch bei der Herstellung von Dünnschicht-Transistoren [18]. Wodurch diese n-Leitfähigkeit kommt, ist nicht eindeutig klar. Zum einen wird besonders in älteren Arbeiten [19, 20, 21, 22] eine Sauerstoffstörstelle diskutiert, zum anderen könnte ein Wasserstoffatom am Zink-Gitterplatz einen unerwünschten Effekt verursachen. In diesem Kapitel wird kurz auf die Punkt- und H_{Zn} -Defekte eingegangen.

1.2.1 Sauerstoffleerstelle

Wenn man ein Sauerstoffatom aus dem ZnO-Gitter entfernt, werden vier Bindungen gebrochen, es entstehen vier *dangling bonds*. Es ergibt sich in der Bandlücke ein Zustand, der mit zwei Elektronen besetzt ist. Wie schon oben erwähnt, wurde die Sauerstoffleerstelle V_O als Grund für n-Leitfähigkeit in ZnO diskutiert bis Janotti [23] gezeigt hat, dass die Formationsenergie von 3.72 eV sogar bei Zn-reichen Bedingungen zwar die niedrigste Formationsenergie aller Punktdefekten ist, sie aber zu hoch ist, um genügend viele Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht einzubauen. Das führt dazu, dass die V_O -Konzentration immer niedrig sein wird. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht einheitlich. Lany und Zunger [24], Oba [25] und Gallino [26] liefern den Nachweis für niedrige Formationsenergien dieses Defekts. Nichtsdestotrotz ist das Umladungsniveau dieses Defekts zu hoch $\varepsilon(2+/0)$

~ 1 eV. Deswegen ist die Sauerstoffleerstelle ein tiefer, und kein flacher Donor und kann keine n-Leitfähigkeit verursachen. Die Formationsenergie in ZnO des p-Typs ist aber wesentlich kleiner [23]. Der V_O -Zustand wird $(2+)$ -geladen und kann daher die Quelle der Kompensation im p-Typ-ZnO sein.

1.2.2 Sauerstoff als Zwischengitteratom

Ein zusätzliches Sauerstoffatom kann drei verschiedene Positionen in der ZnO-Wurtzit-Struktur haben: eine tetraedrale Position mit jeweils einem Sauerstoff- und Zinkatom als nächste Nachbarn, eine oktohedrale Position zwischen jeweils drei Sauerstoff- und drei Zinkatomen und eine "geteilte" Position, die eine Mischung aus den ersten beiden ist. Die tetraedrale Position ist instabil und geht spontan in die "geteilte" Position über [23]. In dieser Position bildet O_i entartete und komplett gefüllte Zustände in der Bandlücke [27]. Dieses ähnelt dem Antibindungszustand $pp\pi^*$ eines isolierten O_2 -Moleküls. In einem isolierten O_2 -Molekül ist $pp\pi^*$ besetzt mit zwei Elektronen gleichen Spins (Grundzustand Triplett $S=1$). Im Festkörper wird ein $pp\pi^*$ -ähnlicher Zustand ebenfalls mit zwei Elektronen besetzt, die von vier benachbarten Zinkatomen geliefert werden. Darüber hinaus ist O_i dabei nicht elektrisch aktiv, d.h. sein Ladungszustand ist unabhängig von der Fermienergie. Die Umladungsniveaus sind unterhalb des Valenzbandmaximums (VBM).

An der oktohedralen Position kann aber O_i elektrisch aktiv sein und bildet einen tiefen Akzeptor mit hohen Umladungsniveaus $\varepsilon(0/-)=0.72$ eV / $\varepsilon(0/2-)=2.59$ eV. In beiden Fällen ist die Formationsenergie sehr hoch, sodass die Konzentration dieser Defekte sehr gering sein wird.

1.2.3 Sauerstoff-Antisite

Der Sauerstoff-Antisite O_{Zn} ist ein Defekt, bei dem das Sauerstoffatom an der Zinkposition sitzt. Die Formationsenergie dieses Defektes ist sehr groß [23] und obwohl Sauerstoff am Fehlplatz als tiefer Akzeptor agieren kann, ist die Bildung dieses Defekts energetisch sehr ungünstig und daher unwahrscheinlich.

1.2.4 Zinkleerstelle

Beim Entfernen eines Zink-Atoms aus dem ZnO-Gitter entstehen teilbesetzte Zustände in der Bandlücke [23]. Diese Zustände sind das Ergebnis von gebrochenen Bindungen zu den benachbarten Sauerstoffatomen. Sie liegen nahe dem VBM und können zusätzliche Elektronen aufnehmen. V_{Zn} hat also den Charakter eines Akzeptors. Sein Umladungsniveau ist jedoch auch zu hoch $\varepsilon(0/-)=0.7$ eV und $\varepsilon(-/2-)=2.4$ eV [28]. Es ist daher ein tiefer Akzeptor und kann nicht zur p-Leitfähigkeit führen. Die Formationsenergie einer Zinkleerstelle im n-leitenden ZnO ist aber niedriger als im undotierten Material und der Einbau dieses Defekts kann daher zur Kompensation führen. Experimentell (*positron annihilation experiments*) [29, 30] wurde sogar das Vorhandensein der V_{Zn}^{2-} -Defekte in ZnO des n-Typs nachgewiesen.

1.2.5 Zink als Zwischengitteratom

Ein zusätzliches Zink-Atom kann zwei verschiedene Positionen in der ZnO-Wurtzit-Struktur haben: eine tetraedrale und eine oktohedrale Position. Die oktohedrale Position ist die stabilere Position. Zn_i am tetrahedralen Gitterplatz ist energetisch 0.9 eV höher und kann sogar spontan in die oktohedrale Position übergehen [23]. Das Umladungsniveau eines Zn_i -Zustandes liegt sogar über dem Leitungsbandminimum (CBM) und könnte immer zusätzliche Elektronen liefern [9, 26]. Die Formationsenergie ist aber zu hoch (~ 6 eV), um zur (unerwünschten) n-Leitfähigkeit zu führen.

1.2.6 Zink-Antisite

Zink-Antisite Zn_O ist ein Defekt, bei dem ein Zinkatom an Sauerstoffposition sitzt. Dieser Zustand kann einen flachen Donor bilden [23], ist jedoch energetisch sehr ungünstig [31].

1.2.7 Wasserstoffstörstelle

2006 haben Jannotti und van de Walle [32] die Wasserstoffstörstelle in ZnO untersucht. Zwei mögliche Konfigurationen wurden betrachtet: Wasserstoff-Interstitial H_i und Wasserstoff an Sauerstoffposition H_O . Die Formationsenergie von H_i ist nur

~ 0.1 eV kleiner als von H_O , wobei H_i instabil bei hohen Temperaturen ist. In ihrer Arbeit zeigten Jannotti und van de Walle, dass die Lage des Umladungsniveaus von Wasserstoff universell ist. Das Wasserstoffatom kann 4-Zentren-Multibindungen in ZnO mit 4 Zinkatomen an der Sauerstoffposition bilden. Die Wasserstoffstörstelle wirkt dabei als ein flacher Donor und kann somit besser als V_O zur n-Leitfähigkeit führen. Die starke Bindungsenergie von 3.8 eV und die Tatsache, dass Wasserstoff immer bei ZnO-Herstellungsprozessen vorhanden ist, weist daraufhin, dass der Wasserstoffeinbau sehr wahrscheinlich ist. Hybridfunktionalrechnungen von Gallino [26] bestätigen diese Ergebnisse.

Die n-Leitfähigkeit in den ZnO-Proben wird daher am wahrscheinlichsten durch die Wasserstoffdefekte verursacht.

KAPITEL 2

Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist kurz und zusammenfassend beschrieben eine Methode zur Berechnung der Eigenschaften von Vielelektronensystemen. DFT ist eine exakte Methode und wird zur Bestimmung der elektronischen Struktur der Materie, z. B. der Molekülen oder Festkörpern eingesetzt. In der praktischen Durchführung der Berechnungen muss man jedoch Näherungen einführen. In den nachfolgenden Kapiteln 4, 5, 6 und 7 wird man Beispiele solcher elektronischen Eigenschaften wie Grundzustandsenergie, Zustandsdichte (*engl. density of states* DOS) oder Bandstruktur sehen. In meiner Arbeit habe ich nur die zeitunabhängige DFT angewandt und werde hier eine kurze Einleitung dieser Methode geben.

2.1 Einleitung

Allgemein gilt: Will man die elektronische Struktur berechnen, muss man die Schrödinger-Gleichung für die Elektronen eines Systems lösen:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

wobei $\psi = \psi(\chi_1, \dots, \chi_N)$ mit $\chi_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ die Vielteilchenwellenfunktion der N-Elektronen ist und

$$\hat{H}_{\text{full}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.2)$$

den Hamilton-Operator darstellt. Dabei bezeichnen die kleinen Indizes die Elektronen und die großen die Kerne mit der Ladung Z_I und der Masse M_I . Da die Kernmasse sehr groß gegenüber der Elektronenmasse ist, wendet man die Born-Oppenheimer-Näherungen an, wodurch die kinetische Energie der Kerne ganz vernachlässigbar ist und die Kern-Kern-Wechselwirkung lediglich konstant ist. Der Hamilton-Operator wird zu einem elektronischen Hamilton-Operator und lässt sich wie folgt darstellen (zur Vereinfachung benutzt man auch die atomare Einheiten $\hbar = m_e = e = 1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

Dieser Hamilton-Operator enthält die kinetische Energie der Elektronen, die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und deren Wechselwirkung mit den Kernen. Die Summen in dem Hamilton-Operator (2.3) laufen über alle Elektronen bzw. Kerne in dem betrachteten System. Diese Zahlen können sehr groß sein, z.B. im Festkörper $N \sim 10^{23}$. Eine exakte Lösung dieses Problems ist daher nicht möglich. Deswegen müsste man weitere Näherungen anwenden, um zu einer Lösung zu kommen und die Eigenschaften der Vielteilchensysteme zu beschreiben. Im Folgenden werden einige dieser Methoden vorgestellt.

2.2 Hartree-Näherung

Eine Möglichkeit das Vielteilchenproblem zu lösen, liegt in der Vereinfachung der Vielteilchenwellenfunktion durch ein Produkt der Einteilchenwellenfunktionen. Der einfachste Ansatz ist ein symmetrisches Produkt von Einteilchenwellenfunktionen $\phi_i(\chi_i)$

$$\psi_{\text{Hartree}}(\chi) \equiv \phi_1(\chi_1)\phi_2(\chi_2)\phi_3(\chi_3)\dots\phi_N(\chi_N) \quad (2.4)$$

Diese Näherung wird als Hartree-Näherung bezeichnet und durch die Anwendung des Hamilton-Operators (2.3) erhält man für die Gesamtenergie des Systems:

$$E_H = \langle \psi_H | \hat{H} | \psi_H \rangle = \sum_i^N \int \phi_i^*(\chi) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \phi_i(\chi) d\chi + \sum_{i,j}^N \frac{1}{2} \int \frac{|\phi_i(\chi)|^2 |\phi_j(\chi')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\chi d\chi' \quad (2.5)$$

Der erste Term der Gesamtenergie enthält die kinetische Energie sowie Elektron-Kern-Wechselwirkung und der zweite Term ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Hartree-Näherung beschreibt die Elektronen durch symmetrische Wellenfunktionen, was nicht gerechtfertigt ist, denn die Elektronen sollen durch die Fermionenwellenfunktionen beschrieben werden. Hier gilt $\psi_H(\chi) \neq -\psi_H(\chi)$, die Hartree-Wellenfunktion ist symmetrisch und nicht antisymmetrisch, wie es für Fermionen gelten soll.

Die Hartree-Näherung ist demnach zu ungenau und primitiv, um elektronische Vielteilchensysteme realistisch und genau zu beschreiben.

2.3 Hartree-Fock-Näherung

Die Hartree-Näherung kann so erweitert werden, dass die Forderung an die fermionische Symmetrie erfüllt wird. Dies ist die sogenannte Hartree-Fock-Näherung, die sich als Slater-Determinante schreiben lässt:

$$\psi_{\text{HF}} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\chi_1) & \dots & \phi_1(\chi_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\chi_1) & \dots & \phi_N(\chi_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Diese Vereinfachung der Wellenfunktion ist weiterhin eine Kombination der Einzelteilchenwellenfunktionen die wiederum aus einem Ortsanteil und einem Spinanteil:

$$\phi_i(\chi_i) := \rho(\mathbf{r}_i) S(\sigma_i) \quad (2.7)$$

besteht. Analog zu der Hartree-Näherung kann man auch hier die Gesamtenergie ausrechnen. Dabei erhält man einen erweiterten Term:

$$E_{\text{HF}} = \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle = E_H - \sum_{i,j}^N \frac{1}{2} \int \frac{\phi_i(\chi) \phi_j^*(\chi) \phi_j(\chi') \phi_i^*(\chi')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\chi d\chi' \quad (2.8)$$

Dieser Term wird als Austauschterm bezeichnet und hebt aufgrund seiner Nicht-lokalität die unphysikalische Selbstwechselwirkung auf, die der Hartree-Term E_H für $i=j$ erzeugt [33, 34].

Die Gesamtenergie E_{HF} ist ein Funktional der Spin-Orbitale. Demzufolge kann die Grundzustandsenergie durch das Minimieren des Energiefunktional nach $\phi(\chi)$ bestimmt werden unter der Nebenbedingung, dass diese orthonormal sind. Die Lösung führt auf die Hartree-Fock-Gleichungen, die iterativ z.B. durch die *self-consistent field Methode* gelöst werden können [33, 34].

2.4 Thomas-Fermi-Modell

Thomas und Fermi haben am Anfang des 20. Jahrhunderts sich ein Modell überlegt, bei dem nicht die Wellenfunktion, sondern die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ zu Grunde gelegt wurde. Sie haben auch gezeigt, dass sich die Gesamtenergie eines Vielteilchensystems als Funktional dieser Dichte darstellen lässt. Damit haben die beiden

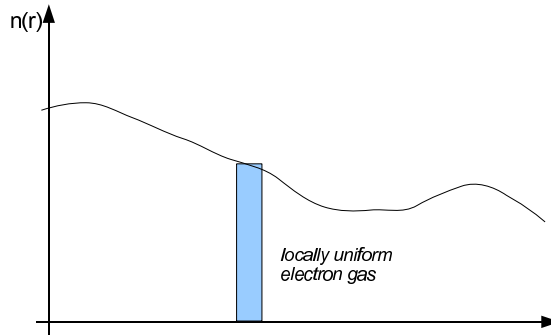


Abbildung 2.1: Thomas-Fermi-Modell: schematische Darstellung des Lokalen-Dichte-Näherungs-Prinzips

Wissenschaftler die Grundidee für die Dichtefunktionaltheorie geschaffen.

Das Prinzip des Modells ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt. Hier ist ein willkürlicher Dichteverlauf dargestellt, und wie im Vielteilchensystem ist die Dichte nicht konstant. Man nimmt aber an, dass die Anzahl der Elektronen als $n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ in dem Element $d\mathbf{r}$ geschrieben werden kann, wobei $n(\mathbf{r})$ lokal die Dichte eines homogenen Elektronengases und damit im Element $d\mathbf{r}$ konstant ist.

Es lässt sich damit die Gesamtenergie als Funktional der Dichte $n(\mathbf{r})$ schreiben [34]:

$$\begin{aligned}
 E_{TF}[n(\mathbf{r})] &= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_I \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &+ \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

dabei ist der erste Term die kinetische Energie der Elektronen, der zweite Term ist die Coloumb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen im System und der letzte Term ist wie schon bei der Hartree-Näherung (2.5) die Coloumb-Wechselwirkung zwischen Elektronen.

Die Elektronendichte und die Gesamtenergie des Grundzustandes eines Systems kann nun durch das Minimieren des Funktional (2.9) bei konstanter Teilchenzahl $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N$ bestimmt werden. Dabei nutzt man die Methode der Lagrange-Multiplikatoren [35]:

$$\delta \left\{ E_{\text{TF}}[n] - \mu_{\text{TF}} \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\}, \quad (2.10)$$

wobei μ_{TF} ein Lagrange-Multiplikator ist. Daraus folgt:

$$\mu_{\text{TF}} = \frac{\delta E_{\text{TF}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{\frac{2}{3}} - \sum_{\text{I}} \frac{Z_{\text{I}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{I}}|} n(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.11)$$

Das sind sogenannte Thomas-Fermi-Gleichungen, durch die man direkt die Grundzustandsdichte berechnen kann. Das Thomas-Fermi-Modell ist das einfachste Beispiel der Dichtefunktionaltheorie. Es ist sehr ungenau für komplexe Systeme wie Festkörper oder Moleküle, da es die chemischen Bindungen nicht berücksichtigen kann. Außerdem enthält es keine Wechselwirkung und Korrelation. Des Weiteren wird gezeigt wie dieses Problem gelöst werden kann.

2.5 Dichtefunktionaltheorie nach Kohn und Sham

In diesem Kapitel wird eine kurze Einleitung in die DFT gegeben, wie sie von Hohenberg, Kohn und Sham eingeführt wurde. Die Theoreme von Hohenberg und Kohn, die im Jahre 1965 die Basis für die moderne DFT gelegt haben, zeigen, dass die auf der Dichte basierende Theorie im Prinzip eine exakte Vielteilchentheorie ist.

Zum Anfang ist es nützlich für einen Vielteilchen-Hamilton-Operator (2.3) folgende Notation einzuführen:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}},$$

wobei

$$\hat{T} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad \hat{V}_{\text{ext}} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i), \quad \hat{V}_{\text{int}} = \sum_{i < j}^N w|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (2.12)$$

die kinetische Energie, äußeres Potential und abstandsabhängige Paarwechselwirkung sind.

Darüber hinaus wird ein Dichteoperator

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (2.13)$$

definiert. Damit lässt sich z.B. das Kernpotential V_{ext} und sein Erwartungswert im Zustand ψ wie folgt schreiben:

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Die Anzahl der Elektronen ist hier natürlich genauso wie vorher $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N$.

2.5.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Das erste Theorem von Hohenberg und Kohn präsentiert den damals neuen Ansatz und führt die Dichte als grundlegende Variable ein, die alle Informationen über den Grundzustand des Systems enthält.

1. Theorem

Das externe Potential V_{ext} ist (bis auf eine Konstante) ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$.

Mathematisch kann man das als Zuordnung ausdrücken:

$$V \Longleftrightarrow n. \quad (2.15)$$

Der Beweis wird mit Hilfe eines Zwischenschrittes über die Wellenfunktionen erfolgen:

$$V \xleftrightarrow{1} \psi \xleftrightarrow{2} n. \quad (2.16)$$

Beweis

1. Man nehme zwei Systeme, die sich nur durch zwei unterschiedliche externe Potentiale V_1^{ext} und V_2^{ext} unterscheiden, dabei nehmen wir an, dass diese auf denselben Grundzustand ψ führen:

$$\hat{H}_1 |\psi\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_1^{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}}) |\psi\rangle = E_1 |\psi\rangle \quad (2.17)$$

$$\hat{H}_2 |\psi\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_2^{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}}) |\psi\rangle = E_2 |\psi\rangle \quad (2.18)$$

Man subtrahiere diese zwei Gleichungen voneinander:

$$(\hat{V}_1^{\text{ext}} - \hat{V}_2^{\text{ext}}) |\psi\rangle = \underbrace{(E_1 - E_2)}_{\text{const}} |\psi\rangle \quad (2.19)$$

Demnach bekommen wir das Ergebnis, dass die Potentiale, die auf dieselbe Grundzustandsdichte führen, sich nur um eine Konstante unterscheiden können.

Die 1. Zuordnung (2.16) ist also bis auf eine Konstante eindeutig.

2. Nun nehmen wir an, dass es zwei unterschiedliche Grundzustände ψ_1 und ψ_2 auf dieselbe Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ führen. Man kann also mit dem Hamilton-Operator (2.17) aus dem ersten Beweisteil schreiben:

$$E_1^0 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \neq \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | (\hat{V}_1^{\text{ext}} - \hat{V}_2^{\text{ext}}) | \psi_2 \rangle$$

Daraus gilt:

$$E_1^0 \neq E_2^0 + \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) (V_1^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_2^{\text{ext}}(\mathbf{r})) \quad (2.20)$$

Analog lässt sich zeigen:

$$E_2^0 \neq E_1^0 - \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r})(V_1^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_2^{\text{ext}}(\mathbf{r})) \quad (2.21)$$

Wenn man jetzt die beiden Gleichungen (2.20) und (2.21) addiert ergibt sich ein Widerspruch $E_1^0 + E_2^0 \neq E_1^0 + E_2^0$. Die 2. Zuordnung (2.16) ist also ebenfalls bis auf einen Phasenfaktor eindeutig.

Insgesamt also ist die gesamte Zuordnung (2.16) eindeutig und das 1. Theorem von Hohenberg und Kohn ist bewiesen ■.

Zusammenfassend kann man jetzt sagen, dass die Dichte die Anzahl der Elektronen, das externe Potential V_{ext} und den Hamilton-Operator festlegt. Deswegen wird auch die Grundzustand-Elektronenwellenfunktion und alle anderen elektronischen Eigenschaften durch die Elektronendichte eindeutig festgelegt, ebenso die Energie, die sich als Funktional der Dichte schreiben lässt:

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + E_{N \leftrightarrow e}[n] + E_{e \leftrightarrow e}[n] \\ &= F_{\text{HK}}[n] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

Dabei wurde das Hohenberg-Kohn-Funktional eingeführt:

$$F_{\text{HK}}[n] \equiv T[n] + E_{e \leftrightarrow e}[n]. \quad (2.23)$$

Dieser Teil des Funktionals wird als universell bezeichnet. Wenn dieses Funktional exakt lösbar wäre, könnte auch die DFT exakte Lösung für Grundzustandsenergie jedes beliebigen Systems angeben [34]. $E_{N \leftrightarrow e}[n]$ ist ein systemspezifischer Teil des Funktionals, das durch das externe Potential bestimmt wird.

Das 2. Theorem von Hohenberg und Kohn behandelt das Variationsprinzip der Grundzustandsenergie [33], [34].

2. Theorem

Für eine Probedichte $n'(\mathbf{r})$, die folgende Eigenschaften

$$\begin{aligned} n'(\mathbf{r}) &\geq 0, \\ \int n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= N \end{aligned} \quad (2.24)$$

besitzt, gilt

$$E_0 \leq E[\bar{n}(\mathbf{r})], \quad (2.25)$$

dabei sind E_0 die Grundzustandsenergie und $E[\bar{n}(\mathbf{r})]$ das Energiefunktional.

Die Kernaussage des 2. Theorems ist, dass die Energie E_0 , die mit der Grundzustandselektronendichte verbunden ist, wirklich die niedrigste mögliche Energie des Systems ist.

Die niedrigste Energie hat der Grundzustand, deswegen kann man das Variationsprinzip ausnutzen, um diese Energie zu finden

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} \stackrel{!}{=} 0, \quad (2.26)$$

dabei ist μ ein Lagrange-Multiplikator (hier das chemische Potential) der durch die Nebenbedingung (2.24) zustande kommt. Demnach kann die Euler-Lagrange-Gleichung geschrieben werden:

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

Diese Gleichung stellt den allgemeinen Fall der Thomas-Fermi-Theorie (2.11) für das exakte System dar. Die DFT, die auf Hohenberg-Kohn-Theoremen basiert, ist exakt, da in die Herleitung keine Näherungen eingeführt wurden. Die Vielteilchen-Wellenfunktion taucht nicht mehr auf und die Anzahl der Variablen wurde von $3N$ in ψ auf 3 in $n(\mathbf{r})$ ohne Informationsverluste reduziert. Diese Theorie hat die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ als Variable und ist eine reelle Funktion des Ortes.

Alle Erfolge werden jedoch dadurch überschattet, dass die Form des Funktionals F_{HK} unbekannt ist und nur durch Näherungen gelöst werden kann. Dazu wird man in den nächsten Kapiteln mehr erfahren.

2.6 Kohn-Sham-Formalismus

Die Rechenmethode, die es ermöglicht, Ergebnisse aus den Hohenberg-Kohn-Theoremern zu erhalten, wurde von Kohn und Sham entwickelt [36]. Mit Hilfe des Kohn-Sham-Formalismus bildet man das Vielteilchen-Problem auf ein effek-

tives Einteilchenproblem ab, um es anschließend zu lösen. Dieser Ansatz ist keine Näherung, wie z.B. die Hartree-Fock-Methode, es ist eine exakte Beschreibung des Vielteilchenproblems.

Als Erstes wird ein nicht wechselwirkendes Referenzsystem eingeführt [33] mit dem Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s(\mathbf{r}_i). \quad (2.28)$$

Die exakte Lösung dieses Referenzsystems ist eine Slater-Determinante:

$$\Gamma_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\chi_1) & \dots & \phi_1(\chi_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\chi_1) & \dots & \phi_N(\chi_N) \end{vmatrix} \quad (2.29)$$

Die Einteilchenwellenfunktionen $\phi_i(\chi_i)$ sind sog. Kohn-Sham-Orbitale. Die minimale Energie wird erreicht, wenn diese Orbitale folgende Gleichungen erfüllen:

$$\hat{h}_s \phi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.30)$$

Diese Gleichungen entsprechen den Hartree-Fock-Gleichungen, jedoch wird eine weitere Forderung an die Kohn-Sham-Orbitale gestellt:

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 = n(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

d.h., die gesuchte Elektronendichte des Vielteilchenproblems wird durch die Kohn-Sham-Orbitale geliefert.

Als Nächstes soll die Verbindung zwischen dem exakten und dem Referenz-System hergestellt werden. Dies kann nur durch das Potential $V_s(\mathbf{r})$ erfolgen, da nur diese frei gewählt werden kann.

Zunächst ist aber nochmals daran zu erinnern, dass in dem exakten Energiefunktional (2.22) die Form des Hohenberg-Kohn-Funktional unbekannt ist. Um das Problem etwas zu vereinfachen, kann man dieses Funktional umschreiben. Zuerst extrahiere man die Coulomb-Wechselwirkung $J[n]$ des HK-Funktional

(2.23):

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{e}\leftrightarrow\text{e}}[n] \\ &= T[n] + J[n] + (E_{\text{e}\leftrightarrow\text{e}}[n] - J[n]). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Nun kann man damit anfangen, die Verbindung zu unserem Referenzsystem herzustellen. Dazu ersetze man die exakte kinetische Energie $T[n]$ durch die kinetische Energie des Referenzsystems $T_{\text{S}}[n]$:

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}[n] &= T_{\text{S}}[n] + (T[n] - T_{\text{S}}[n]) + J[n] + (E_{\text{e}\leftrightarrow\text{e}}[n] - J[n]) \\ &= T_{\text{S}}[n] + J[n] + E_{\text{XC}}[n], \end{aligned} \quad (2.33)$$

wobei hier ein Funktional

$$E_{\text{XC}}[n] = (T[n] - T_{\text{S}}[n]) + (E_{\text{e}\leftrightarrow\text{e}}[n] - J[n]) \quad (2.34)$$

eingeführt wurde, das alle unbekannten Größen enthält. Es ist auch heute eine große Herausforderung dieses Funktional zu bestimmen. Einige Methoden werden in späteren Kapiteln kurz vorgestellt. Sowohl $T_{\text{S}}[n]$ als auch $J[n]$ können dagegen exakt bestimmt werden. Anschließend kann man die Form des externen Potentials (2.28) $V_{\text{S}}(\mathbf{r})$ bestimmen. Dazu schreibt man die Euler-Lagrange-Gleichung (2.27) für umgeformtes HK-Funktional:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{\text{S}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \end{aligned} \quad (2.35)$$

Für unser Referenzsystem, das die gleiche Dichte besitzt, ergibt sich die Euler-Lagrange-Gleichung:

$$\frac{\delta E_{\text{S}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{\text{S}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_{\text{S}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.36)$$

Durch Vergleich der Gleichungen (2.35) und (2.36) erhält man

$$V_{\text{S}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \equiv V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

Damit ist die Verbindung gelungen. Ein Potential $V_S(\mathbf{r})$ ist eine exakte Abbildung des Vielteilchenproblems auf unser Einteilchen-Referenzsystem. Um nun das Energieminimum zu finden, müssen die Kohn-Sham-Orbitale die Gleichungen (2.38) mit $V_S(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ erfüllen:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.38)$$

Diese Gleichungen müssen iterativ gelöst werden (siehe Abb. 2.2), da das neuein-

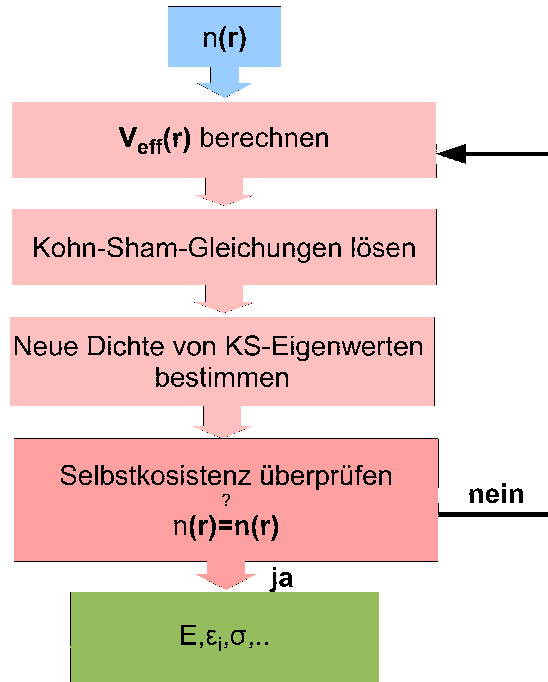


Abbildung 2.2: Selbstkonsistenzschema zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

geführte Potential V_{eff} von der Dichte abhängt. Mit modernen Computern stellt das kein Problem dar, sodass die Grundzustand-Elektronendichte und -Energie sowie weitere Größen bestimmt werden können. Das einzige und das schwerwiegendste Problem liegt in der Bestimmung des Funktional E_{XC} .

Die Lokale-Dichte-Näherung ist sehr einfach und wurde in früheren Jahren oft angewendet. Aber je nach Methode kann die Rechnung sehr aufwendig sein. Mit dem gestiegenen Anspruch an die Genauigkeit wurden rechenaufwendigen Methoden wie Hybridfunktionalen, Greensche Funktionen usw. entwickelt. Die Einzelheiten der in dieser Arbeit angewandten Methoden werden in nachfolgenden Kapiteln

erläutert.

2.7 Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

Es gibt unterschiedliche Methoden die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen. Verschiedene DFT-Programme unterscheiden sich grundsätzlich in der Herangehensweise an die Basisfunktionen, die die Kohn-Sham-Orbitale darstellen. Die Ebene-Welle-Pseudopotential-Methode als eine der Näherungsmethoden verwendet ebene Wellen als Basisfunktionen. Als Alternative können die Basisfunktionen verwendet werden, die um die einzelnen Atome lokalisiert sind [37, 38].

2.7.1 Die Ebene-Wellen-Basisfunktionen

Das VASP-Programm (The Vienna Ab initio simulation package) [39] verwendet die Ebene-Wellen-Basisfunktionen. Diese Herangehensweise kann nur für Systeme mit periodischen Randbedingungen angewandt werden, was dazu führt, dass das externe Potential und die Grundzustandsdichte ebenfalls periodisch sein müssen. Deswegen werden damit die Festkörper mit Kristallstruktur behandelt. Man hat also:

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}+\mathbf{R}) &= \rho(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.39)$$

mit dem Gittervektor $\mathbf{R}=\mathbf{l}\mathbf{a}+\mathbf{m}\mathbf{b}+\mathbf{n}\mathbf{c}$, wobei l , m und n die ganzen Zahlen und \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} die Vektoren sind, die die Einheitszelle definieren.

Damit die Dichte periodisch wird, muss $|\phi(\mathbf{r})|$ ebenfalls periodisch sein. Wenn man das bei den Kohn-Sham-Gleichungen berücksichtigt, bekommt man:

$$\phi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad (2.40)$$

wobei \mathbf{k} der Wellenvektor der Wellenfunktion ist. Mit Hilfe des Bloch-Theorems bekommt man:

$$\phi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.41)$$

Das Bloch-Theorem besagt, dass die elektronische Wellenfunktion eines periodischen Systems in einen wellenähnlichen Teil $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ und in einen periodischen Teil

$u(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$ getrennt werden kann. Den Wellenvektor \mathbf{k} kann man als Vektor innerhalb der Brillouin-Zone betrachten und mit der Normierungsbedingung der Kohn-Sham-Orbitale erhält man:

$$\int \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1. \quad (2.42)$$

Wenn man unendlich viele Wellenvektoren \mathbf{k} betrachtet, könnte man im Prinzip mit diesen elektronischen Wellenfunktionen die Kohn-Sham-Gleichungen lösen. In der Praxis hat man aber endliche Anzahlen von \mathbf{k} . Die Brillouin-Zone wird dabei gleichmäßig in Abschnitte zerlegt (z.B. mithilfe des Schemas nach Monkhorst und Pack [40]). Die Integration über die erste Brillouin-Zone kann damit vereinfacht werden:

$$\int_{\text{BZ}} \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}, \quad (2.43)$$

mit Ω_{BZ} als Einheitszellenvolumen der ersten Brillouin-Zone und ω als Gewichtung des \mathbf{k} -Punktes. Diese Gewichtung entspricht der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte, die Aufgrund der Kristallsymmetrie äquivalent sind. Nachdem man das Problem mit den endlichen Wellenfunktionen gelöst hat, muss man sich dem Problem der unendlichen Anzahl der ebenen Wellen zuwenden. Durch das Einführen der Abschneideenergie E_{cutoff} kann das gelöst werden. Bei der Variation von E_{cutoff} kann die Anzahl der ebenen Wellen eingestellt werden, wodurch auch die Genauigkeit der Rechnung beeinflusst wird. Da die Orbitale in Atomkernnähe sehr stark, aber mit steigendem Abstand zum Atomkern immer weniger oszillieren, gilt es allgemein, dass die Anzahl der ebenen Wellen immer viel größer ist als die Anzahl der atomzentrierten Basisfunktionen. Die Komplexität und Genauigkeit der Rechnungen ist demnach stark durch die Anzahl von \mathbf{k} -Punkten und von ebenen Wellen bestimmt. Man sollte also die zwei Parameter so wählen, dass die Konvergenz mit möglichst kleinem Aufwand erreicht wird (siehe auch Anhang E).

Die Ebene-Welle-Methode beschreibt große periodische Systeme sehr gut, eines der besten Anwendungsbeispiele ist deswegen das homogene Elektronengas. Wenn man aber versucht, die kernnahen Elektronen zu beschreiben, sind die ebenen Wellen, wie bereits erwähnt, nicht die bessere Wahl. Da aber diese kernnahen Elektronen im Gegensatz zu den Valenzelektronen an der Bindung nicht teilnehmen - sie bleiben sozusagen da wo sie sind, betrachtet man diese als

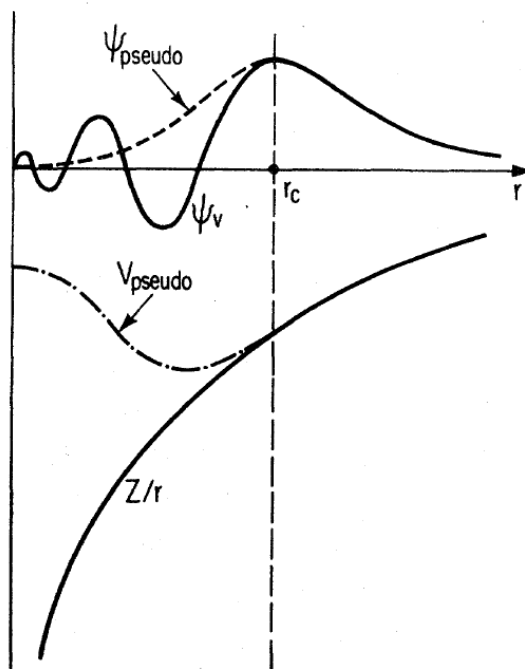


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des kompletten (all-electron) (durchgezogene Linie) und Pseudopotentials (punktierte Linie) mit zugehörigen Wellenfunktionen. r_c stellt der Radius dar, bei dem Pseudo- und komplette Potential übereinstimmen. [41]

fest (sog. *frozen core approximation*). Deswegen können diese durch Pseudopotentiale genähert werden. [42, 43, 44]. Die Pseudopotentiale können mit dem kleineren Ebenenwellen-Basissatz beschrieben werden. Bei der Pseudopotential-Näherung werden somit die Wellenfunktionen in Atomkernnähe durch die knotenfreie Pseudo-Wellenfunktionen ersetzt. Ab einem definierten Abschneideradius bildet die Pseudowellenfunktion die wahre Wellenfunktion exakt nach. Die schematische Darstellung dieser Näherung zeigt Abbildung 2.3.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die Gesamtenergie, die man mithilfe von Pseudopotentialen erhält, keine physikalische Bedeutung hat, weil die kernnahen Elektronen nur durch eine Näherung berücksichtigt wurden. Der Beitrag der kernnahen Elektronen ist ca. 1000-mal größer als der Valenzelektronen, deswegen bekommt man als Ergebnis kleine Werte der Gesamtenergie. Für die richtige und aussagekräftige Interpretation der Ergebnisse sind nur die Energiedifferenzen bedeutend.

Es gibt verschiedene Arten von Pseudopotentialen. Es gibt Pseudopotentiale, die

so konstruiert sind, dass die Norm erhalten bleibt [45]. Diese haben die gleiche Norm wie die exakte Wellenfunktion, und somit stimmen auch Pseudoladung sowie Pseudoelektronendichte mit den wahren Werten überein. Aber es gibt auch Pseudopotentiale, bei denen die Anforderungen an die Normerhaltung gelockert wurden, das sind sog. "ultraweiche" (engl. *ultrasoft*) Pseudopotentiale [46]. Das in dieser Arbeit benutzte Programm VASP benutzt die nicht normerhaltenden Pseudopotentiale.

2.7.2 Die numerischen atomzentrierte Basisfunktionen

Während die Ebene-Welle-Methode ihre Vorteile bei der Anwendung in periodischen Systemen hat, sind die lokalisierten Basisfunktionen mehr für endliche Systeme wie Moleküle oder Nanopartikel geeignet, weil nur bestimmte Funktionen für ein System betrachtet werden. Diese Funktionen haben eine begrenzte Ausdehnung im Vakuum. In das FHI-AIMS-Programm [38] sind die numerischen atomzentrierten Basisfunktionen (engl. *numeric Atom-Centered-Orbitals*, kurz NAO) implementiert. Sie haben die Form:

$$\varphi_i(r) = \frac{u_i}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi), \quad (2.44)$$

mit Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$. Der radiale Teil $u_i(r)$ ist numerisch bestimmt, somit kann jede beliebige Form angenähert werden. Die numerische Details sind im Anhang E und in Ref. [38] zu finden.

Die Hauptvorteile dieser Methode liegen in der Effizienz der Basissätze wegen der endlichen Ausdehnung und in der Genauigkeit. Dabei berücksichtigen die NAO-Basissätze alle Elektronen auch kernnahe im Gegensatz zu der Ebene-Welle-Methode.

2.8 Lokale-Dichte-Näherung

Die Lokale-Dichte-Näherung [36] (engl. *local density approximation* LDA) ist die einfachste Näherung für das Dichtefunktional und wurde bereits 1965 ebenfalls von Kohn und Sham vorgeschlagen. Als Näherung wird die Austausch-Korrelationsenergie eines lokal homogenen Elektronengases genommen. Dies ist das gleiche Prinzip wie beim Thomas-Fermi-Modell (siehe Abb. 2.1), dabei wird

nicht die Dichte, sondern E_{XC} genähert:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.45)$$

wobei $V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$ die Austausch-Korrelationspotential eines Teilchens im homogenen Elektronengas mit der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist.

Die LDA-Austausch-Korrelationsfunktionale wurde erfolgreich bei Metallen und sehr großen Systemen ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty \Rightarrow N/V = \text{const}$) eingesetzt, weil vor allem die Metalle als Systeme mit freien Elektronen angesehen werden können. Für chemische Systeme, wie Moleküle, Atome usw., ist diese Näherung sehr grob und ungenau, da die Bindungen berücksichtigt werden müssen.

2.8.1 Die Spin-abhängige DFT

Die exakte Dichte-Funktional-Theorie nach Kohn und Sham liefert uns die exakte Grundzustandsenergie für ein beliebiges System. Innerhalb der gewöhnlichen DFT wird keine Aussage über den Spin der Elektronen gemacht, weil die Spinkomponenten nicht im Kohn-Sham-Potential enthalten ist. Deswegen ist eine Verallgemeinerung der DFT auf die Spin-abhängige DFT [47] notwendig um die Systeme mit Spin-Polarisation genau zu beschreiben. Diese Verallgemeinerung hat zur Folge, dass der Spinindex in Kohn-Sham-Potential und die Elektronendichte eingeführt werden:

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}, \sigma) \text{ und } V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \sigma). \quad (2.46)$$

Die Spin-Polarisation des zu berücksichtigenden Systems geht aus dem Austausch-Korrelation-Funktional hervor, LDA kann auf LSDA (engl. *local spin density approximation*) verallgemeinert werden [36].

2.8.2 GGA-Näherung

Zur Verbesserung der DFT für chemische Systeme wurden neue Funktionale eingeführt. Für diese Zwecke wurden Gradientkorrekturen der Dichte berücksichtigt. Diese Funktionale sind unter dem Namen GGA (engl. *generalized gradient approximation*) [48] bekannt. Allgemein kann man für GGA schreiben:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n] = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.47)$$

Mit der Gradientenkorrektur lassen sich die Inhomogenitäten berücksichtigen, somit liefern die GGA-Funktionale nicht nur bessere Ergebnisse für Moleküle und Atome, sondern auch für die meisten Festkörpersysteme.

2.9 Hybridfunktionale in DFT

Obwohl die DFT eine lokale Näherung in der Austausch-Korrelationsenergie macht, ist es möglich mithilfe von Kohn-Sham-Orbitalen eine "exakte" Austauschenergie zu konstruieren, jedoch bringt dieses eine unphysikalisch große Kopplung aufgrund der fehlenden Abschirmung. Um noch bessere Ergebnisse der elektronischen Struktur zu erreichen, wurden neue Hybridfunktionale entwickelt. Diese haben Vorteile bei der Berechnung der Bindungslängen, -energien, und bei den Bandlücken der meisten Halbleiter wie ZnO, GaN uvm. Man geht dabei folgendermaßen vor: Zunächst führt man einen Parameter λ [49] ein, der die Potentialenergie von Austausch und Korrelation festlegt:

$$E_{XC}^{GGA}[\lambda] = \int_0^1 E_{XC,\lambda}^{GGA} d\lambda. \quad (2.48)$$

Dabei bekommt man bei $\lambda = 0$ ein nichtwechselwirkendes Kohn-Sham-System und bei $\lambda = 1$ ein wechselwirkendes Kohn-Sham-System mit dem normalen GGA-Funktional. Diese Definition erlaubt uns, die Korrelation von dem Austausch zu trennen $E_X^{GGA} = E_{XC,\lambda=0}^{GGA}$ und $E_C^{GGA} = E_{XC}^{GGA} - E_X^{GGA}$. Daraus kann die Hybrid-Kopplungskonstante konstruiert werden:

$$E_{XC}^{hyb}[n] = E_{XC,\lambda}^{GGA} + (E_X - E_X^{GGA})(1 - \lambda)^{n-1}, \quad (2.49)$$

wobei $n \geq 1$ bestimmt werden muss. Diese Gleichung (2.49) vereinfacht sich bei $\lambda = 0$ zu E_X und bei $\lambda = 1$ zu E_{XC}^{GGA} . Die ganze Zahl n definiert, wie schnell verschwindet die Korrektur bei $\lambda \rightarrow 1$. Weiterhin gilt:

$$E_{XC}^{hyb} = \int_0^1 d\lambda E_{XC,\lambda}^{GGA} + \frac{1}{n}(E_X - E_X^{GGA}). \quad (2.50)$$

Nun kann mit Hilfe von Störungstheorie ein optimales n gefunden werden, wobei die Ganzzahl n die Ordnung der Störungsrechnung festlegt. Die detaillierte Beschreibung ist in der Arbeit von Perdew, Ernzerhof und Burke [50] zu finden.

Es wurde gezeigt, dass bei $n = 4$ gute Ergebnisse erzielt werden. Das nach den Autoren benannte PBE0-Funktional mit 25% Fock-Austausch und 75% PBE¹-Austausch wurde definiert:

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4}E_{\text{X}} + \frac{3}{4}E_{\text{X}}^{\text{PBE}} + E_{\text{C}}^{\text{PBE}}. \quad (2.51)$$

Oder allgemein:

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = \alpha E_{\text{X}} + (1 - \alpha)E_{\text{X}}^{\text{PBE}} + E_{\text{C}}^{\text{PBE}}, \quad (2.52)$$

wobei α den Anteil von dem exakten Austausch verkörpert.

Dieses PBE0-Funktional wurde hauptsächlich bei endlichen Systemen wie Molekülen erfolgreich angewendet. Die Vorteile liegen in der Korrektur des Selbstwechselwirkungsfehlers [51], da das PBE0-Funktional einen Anteil des genauen Fock-Austauschs mitberücksichtigt und der Fehler der üblichen Funktionale (LDA, GGA) verringert wird. Wie der Name verrät tritt der Selbstwechselwirkungsfehler durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst. Bei den Systemen mit einem Elektron ist der Term aus der Gleichung (2.33) $J[n] + E_{\text{XC}}[n] \neq 0$, obwohl er verschwinden sollte. Der Elektron spürt in diesem Fall eigene Dichte, was zur Verfälschung des Ergebnisses führt. Ein wesentlicher Nachteil der Hybridfunktionale ist jedoch eine aufwendige Rechenprozedur und eine schlechte Konvergenz des iterativen Rechenweges, sodass sich die Rechenzeit wesentlich erhöht, was die Anwendung für Festkörpersysteme sehr schwierig macht.

2.9.1 Abgeschirmtes Hybridfunktional

Das Hybridfunktional PBE0 kann dadurch vereinfacht werden, dass man das Berechnen der langreichweitigen Anteile vom Fock-Austausch auf das Grundfunktional verlagert. Heyd, Scuseria und Ernzerhof haben dazu vorgeschlagen den Austauschanteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in einen kurzreichweitigen Teil (SR, *engl. short range*) und einen langreichweitigen Teil (LR, *engl. long*

¹ PBE ist eine Form der GGA-Funktionalen

range) aufzuspalten [52]:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{\mathbf{r}}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{\mathbf{r}}}_{\text{LR}}, \quad (2.53)$$

wobei $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ und ω die justierbaren Parameter sind. Der Korrelationsanteil wird weiterhin durch PBE(GGA) bestimmt.

Das neue Hybridfunktional wurde nach den Autoren das HSE-Funktional benannt. Die Hybridfunktional-Gleichung (2.52) lässt sich jetzt schreiben als:

$$E_{\text{XC}}^{\text{HSE}} = \alpha E_{\text{X}}^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - \alpha) E_{\text{X}}^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_{\text{X}}^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_{\text{C}}^{\text{PBE}}. \quad (2.54)$$

Der optimale Wert des Parameters ω wurde empirisch zu 0.3 \AA^{-1} von Paier *et al.* bestimmt [53]. Jedoch wurde dieser Wert von Krukau *et al.* zu $\omega = 0.207 \text{ \AA}^{-1}$ [54] korrigiert. Um Verwechslungen zu vermeiden werden die Funktionale als HSE03 bzw. HSE06 bezeichnet.

Der Einfluss des Parameters ω ist in der Tabelle 2.1 gezeigt. Dabei ist noch eine zusätzliche Abhängigkeit dargestellt. α kann auch als Parameter angesehen werden. Nayak hat in seiner Arbeit [55] den Wert α^* ausgerechnet, der benötigt wird, um den Wert der experimentellen Bandlücke (3.4 eV) zu reproduzieren.

Funktional	$\omega(\text{\AA}^{-1})$	α	E_g	α^*
PBE0	0.0	0.25	3.18	0.276
HSE03	0.30	0.25	2.29	0.449
HSE06	0.207	0.25	2.44	0.383

Tabelle 2.1: Vergleich der Hybridfunktionale am Beispiel der Bandlücke von ZnO, wobei α der Parameter aus der Gleichung (2.54) stammt, und α^* der benötigte Wert für α um experimentelle Bandlücke von 3.4 eV zu reproduzieren [55]

Jedoch stößt einfaches Fitting der Bandlücke auf Kritik. Lany und Zunger haben gezeigt [56], dass das allgemeingültige Koopmanns Theorem nur für $\alpha = 0.25$ erfüllt ist. Bei größeren α -Werten ~ 0.4 , die meistens genommen werden um die experimentelle Bandlücke zu bekommen, ist die Bedingung

$$E(N+1) - E(N) = e_i(N) \quad (2.55)$$

mit dem leeren Akzeptor-Zustand $e_i(N)$ und der Elektron-Affinität $E(N+1) - E(N)$, nicht erfüllt. Somit wird der Austauschenergieterm überschätzt und man macht wieder den Fehler, den man am Anfang bei der Hybridfunktional-Einführung vermeiden wollte.

KAPITEL 3

Bildungsenergie und Umladungsniveau

Bisher haben wir in dieser Arbeit nur über die Gesamtenergie des zu betrachtenden Festkörpers diskutiert. Bei der Analyse der Festkörpersysteme mit Defekten sollte aber auch andere physikalische Größen wie die Formationsenergie und das Umladungsniveau in die Betrachtung einbezogen werden. Die Formationsenergie gibt die Energiemenge an, die aufgebracht werden muss, um einen bestimmten Defekt zu bilden. Daraus kann man auch die Auftrittswahrscheinlichkeit oder die Konzentration dieses Defekts im thermodynamischen Gleichgewicht ableiten. So kann man für die Konzentration eines Defekts bei der positiven Formationsenergie E^f schreiben [23]:

$$c = N_s \cdot e^{-\frac{E^f}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

wobei N_s die Anzahl aller möglicher Defekte, T die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante angibt. Aus dieser Gleichung erkennt man, dass ein Defekt mit hoher Formationsenergie in geringer Konzentration auftreten wird. Bei der negativen Formationsenergie wird ein Defekt gebildet, dessen Konzentration direkt von dem Reservoir abhängt.

3.1 Formationsenergie eines Punktdefekts

Es gibt verschiedene Arten von Defekten, in dieser Arbeit wird man auf Vakanzen, substitutionelle und interstitielle Defekte stoßen.

- Eine Vakanz oder Leerstelle V_X entsteht, wenn ein Atom der Sorte X aus dem Festkörper entfernt wird und in ein bestimmtes Reservoir überführt wird und an seiner Stelle eine Vakanz oder Leerstelle entsteht.
- Ein substitutioneller Defekt D_X entsteht wenn ein Atom der Sorte X aus dem Festkörper entfernt wird und in ein bestimmtes Reservoir überführt wird, an seiner Stelle kommt ein anderes fremdes Atom der Sorte D entsprechend aus dem anderen Reservoir.
- Ein interstitieller Defekt D_i entsteht, wenn ein fremdes Atom der Sorte D aus einem bestimmten Reservoir an einem Zwischengitterplatz gebildet wird.

Wie man bereits erahnen könnte, hängt die Formationsenergie von den energetischen Bedingungen bzw. den Reservoiren ab, aus denen ein Fremdatom genommen wird oder in das ein aus dem Festkörpergitterplatz herausgelöstes Atom gebracht wird. Wie bereits oben erwähnt, betrachten wir hier die Bildung eines Defekts im thermodynamischen Gleichgewicht d.h. bei konstanter Temperatur T , konstantem Druck p , sowie konstanten chemischen Potentialen μ_i . Bei diesem Bildungsprozess betrachtet man die freie Enthalpie G eines Kristalls, der Atome mit der Umgebung austauschen kann:

$$G(T,p) = U - TS + pV, \quad (3.2)$$

mit der inneren Energie U , der Entropie S und dem Volumen V . Entscheidend bei diesem Austausch ist die Änderung der freien Enthalpie; deshalb betrachtet man die Größe $G - \sum_i \mu_i N_i$, definiert für einen Festkörperkristall mit der Anzahl der im Bildungsprozess beteiligten Atomen N_i der Sorte i [57, 58]:

$$\Omega(T,p,\mu_i) = U - TS + pV - \sum_i \mu_i N_i, \quad (3.3)$$

wobei μ_i die chemischen Potentiale der thermodynamischen Reservoire sind.

Die Bildungsenthalpie eines Defekts ergibt sich aus der Differenz der freien Enthalpien des Systems mit dem Defekt Ω_{defect} und des idealen Systems Ω_{ideal} . Bei einer endlichen Temperatur muss man die Entropie mitberücksichtigen und die obere Gleichung (3.3) kann in Enthalpie- und Entropieterm aufgespalten werden,

sodass man für die Formationsenergie erhält:

$$E^f(V, T) = E^f(V, T=0) - T\Delta S, \quad (3.4)$$

wobei $E^f(V, T=0)$ die Formationsenergie bei $T=0$ (siehe unten) ist. ΔS ist die Entropieänderung. Die Entropie S enthält zwei Komponenten. Zum einen ändert sich die Entropie des Systems, da sich die Bindungsstärken und damit auch die Schwingungsfrequenzen der benachbarten Atome eines Punktdefekts ändern. Diese Komponente entspricht einer Schwingungsentropieänderung des Gesamtsystems um S_{vib} . Sie ist allerdings klein und wird oft vernachlässigt. Entscheidend ist die zweite Komponente der Entropie S . Sie ergibt sich aus der Anzahl der Möglichkeiten, die Punktdefekte auf die verschiedenen Gitterplätze zu verteilen. Es wird als Konfigurationsentropie bezeichnet:

$$S_{\text{conf}} = k_B \cdot \ln W \quad (3.5)$$

wobei W die Anzahl der Gitterplätze angibt auf die die Punktdefekte verteilt werden können. Mit der Anzahl der Defekte N_d und mit der bereits oben definierten Anzahl aller möglicher Defekte N_s erhält man:

$$S_{\text{conf}} = k_B \ln \left[\frac{N_s!}{(N_s - N_d)! N_d!} \right]. \quad (3.6)$$

Nun kann man auch durch das Minimieren der Formationsenergie (3.4) die Gleichgewichtskonzentration der Defekte (Formel (3.1)) erhalten. Die Berücksichtigung der Entropie zieht mit sich einige zeitaufwendige Berechnungen z.B. die Beiträge der quasiharmonischen und unharmonischen Anregungen erhöhen erheblich die Computerrechenzeit [59]. Außerdem ist der Einfluss dieser Größen für Halbleitermaterialien nicht so groß wie die Ungenauigkeit, die durch das Energielückenproblem (siehe z.B. Kap.4) verursacht ist [59]. Bei Metallen, die von dem Energielückenproblem nicht betroffen sind, ist die Situation anders. Die effiziente Abschirmung in metallischen Systemen verringert den Selbstwechselwirkungsfehler [60], der wiederum mit dem Energielückenproblem zusammenhängt. Als logische Konsequenz erhält man mit gewöhnlichen Funktionalen wie LDA oder GGA die akkuraten Formationsenergien, wodurch auch der Anspruch auf die noch genauere Betrachtung höher wird. So erreicht z.B. Grabowski in seiner Arbeit [59] eine

bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei der Bestimmung der Formationsenergien der Vakanzen in Aluminium, wobei sich die $E^f(V, T)$ und $E^f(V, T=0)$ um nur 0.1-0.2 eV unterscheiden. Deswegen beschränken sich die meisten Punktdefektuntersuchungen in Halbletermaterialien, wie auch diese Arbeit auf die Betrachtung von $E^f(V, T=0)$.

Bei der Temperatur $T=0$ und sehr kleinen Volumenänderungen kann man die Terme TS und pV gegenüber der inneren Energie vernachlässigen, sodass wir für die Bildungsenthalpie erhalten:

$$E^f(V, T=0) \equiv E^f = \Omega_{\text{defect}} - \Omega_{\text{ideal}} = U_{\text{defect}} - U_{\text{ideal}} - \sum_i \mu_i \Delta N_i. \quad (3.7)$$

Im Rahmen der DFT-Rechnungen kann man die hier auftretenden physikalischen Größen U_{defect} und U_{ideal} den Gesamtenergien des Festkörper-Systems mit E_{defect} und ohne Defekt E_{ideal} zuordnen:

$$E^f = E_{\text{defect}} - E_{\text{ideal}} - \sum_i \mu_i \Delta N_i, \quad (3.8)$$

Am Beispiel des in dieser Arbeit studierten Systems, Zinkoxids, und eines Stickstoffs N am Sauerstoff-(O)-Gitterplatz, kann man die Formel (3.8) umschreiben als:

$$E^f = E_{\text{ZnO:N}_\text{O}}^{\text{bulk}} - E_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}} + \mu_\text{O} - \mu_\text{N}, \quad (3.9)$$

dabei ist $E_{\text{ZnO:N}_\text{O}}^{\text{bulk}}$ eine ZnO-Festkörperzelle mit dem Defekt N_O , $E_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}}$ eine ideale ZnO-Festkörperzelle und μ_N das chemische Potential für Stickstoff, das beispielsweise aus dem entsprechenden Molekül berechnet werden kann $\mu_\text{N} = \frac{1}{2}E(\text{N}_2)$. Das chemische Potential für das hier entfernte O-Atom aus der Zelle kann ähnlich berechnet werden: $\mu_\text{O} = \frac{1}{2}E(\text{O}_2)$, jedoch ist es nicht unabhängig von dem chemischen Potential μ_Zn des Zink-Atoms. Die chemische Potentiale müssen im Gleichgewicht miteinander stehen [61]:

$$\mu_\text{Zn} + \mu_\text{O} = \mu_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}}. \quad (3.10)$$

Wenn man wie oben beschrieben vorgeht und das chemische Potential μ_O aus dem Sauerstoff-Molekül berechnet, spricht man von sauerstoffreichen Bedingungen.

Man kann aber anhand der Formel (3.10) μ_{O} anders ableiten: $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Zn}}^{\text{bulk}}$. $\mu_{\text{Zn}}^{\text{bulk}}$ ist das chemische Potential für Zink abgeleitet von dem hexagonalperiodischen Zink der festen Phase; hier spricht man von zinkreichen Bedingungen.

Wenn man $\mu_{\text{X}} = \mu_{\text{X}}^{\text{bulk}} + \Delta\mu_{\text{X}}$ (X=Zn, O) einführt, kann man die Gleichung (3.10) umschreiben:

$$\Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}} - (\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}}) = -\Delta H^{\text{f}}, \quad (3.11)$$

mit der Bildungsenthalpie ΔH^{f} eines Zn-O-Paares. Für die Bildungsenthalpie haben wir berechnet $\Delta H^{\text{f}} = -2.8$ eV (PBE), was in relativ guter Übereinstimmung mit dem Wert aus den anderen Arbeiten $\Delta H^{\text{f}} = -2.9$ eV [23] und mit dem Experiment $\Delta H^{\text{f}} = -3.6$ eV [62].

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass die Punktdefekte elektrisch neutral sind. In der Tat können je nach Defekt positive oder negative Ladungszustände gebildet werden. Der Fall eines geladenen Punktdefekts kann in der Berechnung durch die zusätzliche Hinzunahme der Elektronen mit dem chemischen Potential μ_e berücksichtigt werden. Dieses Potential kann wiederum mit der Fermienergie des Festkörpers identifiziert werden [63]: $\epsilon_{\text{F}} = E_{\text{V}} + E_{\text{F}}$. Die Fermienergie liegt zwischen dem Valenzbandmaximum E_{V} und Leitungsbandminimum E_{L} . Dabei entspricht $E_{\text{F}} = 0$ einer sehr hohen p-Dotierung und $E_{\text{F}} = E_{\text{g}}$ (E_{g} ist die Energielücke) einer sehr hohen n-Dotierung. So wird aus Gleichung (3.8):

$$E^{\text{f}} = E_{\text{defect}} - E_{\text{ideal}} - \sum_i \mu_i \Delta N_i - q(E_{\text{V}} + E_{\text{F}}), \quad (3.12)$$

wobei E_{F} das Fermi-Niveau im Festkörper und q die Anzahl der Elektronen angibt, die am Punktdefekt lokalisiert sind, wenn dieser sich im Ladungszustand q befindet.

Nun hängt unsere Formationsenergie nicht nur von den Reservoirs bzw. chemischen Potentialen ab, sondern auch von der neuen Größe E_{F} . Die Position der Fermienergie in der Bandlücke hängt von der Dotierung des Systems ab und beeinflusst die Formationsenergie des Defekts.

3.2 Das Umladungsniveau eines Defekts

Defekte bilden oft ein Niveau in der Energielücke eines Halbleiters [23, 64]. Wie oben erwähnt kann ein Defekt in verschiedenen Ladungszuständen auftreten, die sich nicht nur durch die Besetzung des Defekts unterscheiden, sondern auch durch die atomare und elektronische Struktur dieses Defekts. Das Defekt-Umladungsniveau $\epsilon(q/q')$ ist definiert als die Position der Fermienergie oberhalb des Valenzbandmaximums, bei der der Defektladungszustand von q nach q' wechselt. Die Formationsenergien dieser Ladungszustände sind bei der Fermienergie gleich:

$$\epsilon(q/q') = \frac{E^f(D^q : E_F = 0) - E^f(D^{q'} : E_F = 0)}{q' - q}, \quad (3.13)$$

wobei $E^f(D^q : E_F = 0)$ die Formationsenergie eines Defekts D im Ladungszustand q bei dem Fermi-Niveau an dem Valenzbandmaximum ($E_F = 0$) ist.

Das Umladungsniveau entspricht der thermischen Ionisationsenergie. Wenn demzufolge ein Umladungsniveau eines Defekts so liegt, dass er thermisch bei Raum- bzw. Umgebungstemperatur ionisiert werden kann, spricht man von einem flachen Niveau, wenn er thermisch nicht ionisiert werden kann, spricht man von einem tiefen Niveau. Dabei unterscheidet man je nach Defekt zwischen zwei Fällen: Beim flachen Akzeptor liegt das entsprechende Umladungsniveau nahe der Valenzbandkante und beim flachen Donor nahe des Leitungsbandminimums. Die Defekt-Wellenfunktion hat dabei beim flachen Akzeptor/Donor den Charakter der Valenzband/Leitungsband-Wellenfunktion, während beim tiefen Defekt die Defekt-Wellenfunktion lokalisiert und von dem Valenzband oder Leitungsband unbeeinflusst wird.

Der Übergang nach Gleichung (3.13) findet dann statt, wenn die Fermienergieänderung langsam ist im Vergleich zur atomaren Anpassung des Systems im neuen Ladungszustand. Bei optischen Experimenten ist dies nicht der Fall, deswegen unterscheiden sich die gemessenen Umladungsniveaus durch die Franck-Condon-Verschiebung [65, 66] von den theoretischen Werten. Diese Verschiebung gibt die Differenz zwischen der Grundzustandsenergie (mit Ladung q) und der Energie des Defektzustandes (mit Geometrie des Zustandes mit Ladung q') nach der Emission bzw. Absorption an. Es liegt also ein angeregter q' -Zustand vor, der nur langsam

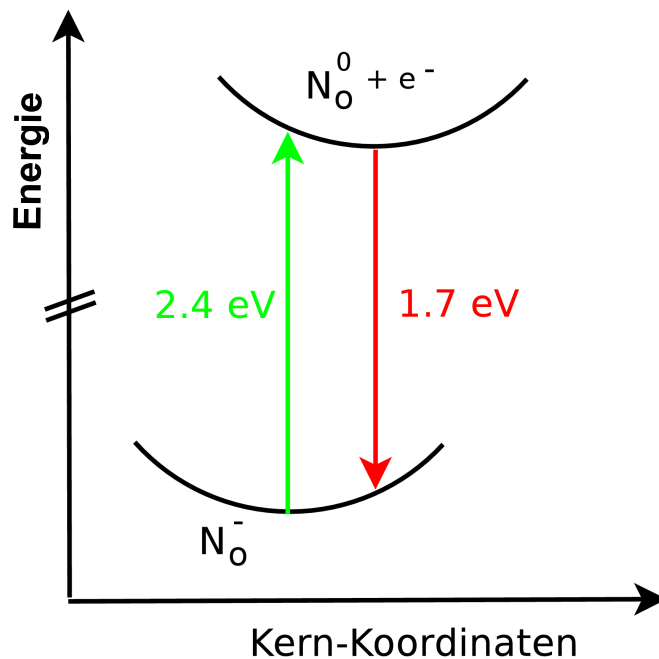


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Franck-Condon-Verschiebung [15]

im Vergleich zur optischen Anregung durch Photonen relaxiert werden kann. So haben Lyons et al. [15] eine Franck-Condon-Verschiebung von 0.7 eV (siehe Abb.3.1) bei einem (+/0)-Umladungsniveau von 1.4 eV vorausgesagt. Dieses wurde von Tarun et al. [14] durch Photoluminiszenzmessungen an N-dotiertem ZnO bestätigt. In dieser Arbeit haben wir ein Umladungsniveau von 1.0-1.4 eV (abhängig von der Methode) ausgerechnet, dieses bestätigt ebenfalls die oben erwähnten Ergebnisse.

KAPITEL 4

Stickstoff-Dotierung eines ZnO-Festkörpers

Wie bereits in der Einleitung (siehe Kap.1) erwähnt, besteht ein großes Interesse am kontrollierten p-Dotieren von ZnO. Idealerweise erwartet man eine genaue Voraussage, wie ein Dotieratom in einen ZnO-Festkörper eingebaut wird. Diese Voraussage kann nach den Untersuchungen der Defekt-Formationsenergie sowie des -Umladungsniveaus getroffen werden. Jedoch besteht eine Methodenproblematik in der Bestimmung der elektronischen Eigenschaften des Defekts. Jede Methode liefert unterschiedliche Ergebnisse, daher ist es schwierig eine genaue Prognose abzugeben.

In dieser Arbeit benutze ich DFT, um die elektronischen Eigenschaften zu berechnen. Die Kohn-Sham-Gesamtenergie wird mit Hilfe von unterschiedlichen Funktionalen berechnet. Zunächst wurde die GGA-Näherung angewandt, wie es Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [48] vorgeschlagen haben. Dabei soll man die daraus entstandenen Ergebnisse mit Vorsicht auswerten, weil ZnO eine große Energielücke besitzt und übliche DFT-Funktionale wie LDA, GGA/PBE diese total unterschätzen. Es ist weitgehend bekannt, dass diese Funktionale die Zink-(Zn)-3d-Elektronenzustände um 2-4 eV zu hoch liefern, wenn man die experimentelle Ergebnisse zum Vergleich heranzieht, wie z.B. Photoemission-Spektroskopie-Experimente von Powell *et al.* [67, 68].

Die Fehlposition der Zn-3d-Elektronenzustände verursacht folglich stärkere Wechselwirkung mit Sauerstoff(O)-2p-Elektronenzuständen. Dies manipuliert die Position von O-2p-Elektronenzuständen und schiebt sie zu nah an das Valenzbandmaximum. Dadurch wird letztendlich die Energielücke verkleinert. In Kap. 4.1.3 werden wir sehen, dass eine zu kleine Energielücke dazu führt, dass die Bestimmung

des Umladungsniveaus unzuverlässig wird. Um die tiefere Position von Zn-3d-Zuständen zu erreichen, wurde ein Hybridfunktional mit einem Anteil der Fock-Wechselwirkung angewandt, wie es von Heyd, Scuseria and Ernzerhof (HSE) [52] vorgeschlagen wurde (siehe auch Kap.2.9).

Darüber hinaus ist es möglich, eine Korrektur zu verwenden, um die Elektronenzustände zu verschieben. Lany, Raebiger und Zunger haben z.B. ein zusätzliches nicht lokales externes Potential (NLEP) [69] auf die Zn-4s- und Zn-3d- sowie O-2p-Orbitale angewandt um die Energielücke zu vergrößern und an den experimentellen Wert anzugleichen. Die Korrekturen, die in NLEP implementiert sind, sind im Vergleich zu den anderen empirischen Korrekturfunktionalen wie z.B. "+U" [70, 71], unabhängig von der Orbitalbesetzung, d.h., NLEP wirkt auf die besetzten und unbesetzten Elektronenzustände.

Die Rechnungen am ZnO-Festkörper wurden mit dem Programm VASP (siehe Kap.2.7.1) durchgeführt. Die Cutoff-Energie (siehe Anhang E) ist 300 eV bei den HSE-Rechnungen bzw. 400 eV bei den PBE- und NLEP-Rechnungen. Die Bezeichnungen HSE25 bzw. HSE40 stehen für die HSE-Funktionale mit dem 25%- bzw. 36%-Anteil an der exakten Fock-Wechselwirkung.

Die Eigenschaften von den ZnO-Wurtzit-Struktur (siehe Anhang A) wurden mittels Näherung der periodischen Randbedingungen berechnet. Des Weiteren wenn nichts anderes vermerkt ist, sind die Ergebnisse für eine Zelle der Größe von 3x3x2-ZnO-Elementarzellen dargestellt, dabei ist Monkhorst-Pack-**k**-Gitter: 2x2x2. Die optimierten Gitterkonstanten (siehe Anhang A.1) sind $a = 3.26 \text{ \AA}$ and $c/a = 1.61$ in PBE und $a = 3.23 \text{ \AA}$, $c/a = 1.60$ in HSE25. Der Vergleich mit dem Experiment (siehe Tab.4.1) zeigt, dass nicht nur die Energielücke, sondern auch die Strukturparameter besser mit dem Hybridfunktional dargestellt sind.

In den folgenden Kapiteln werden die Formationsenergien und Umladungsniveaus eines Stickstoff-Defekts diskutiert, um zu erfahren, ob es möglich ist die p-Leitfähigkeit zu erreichen.

Alle Ergebnisse, die in diesem Kapitel präsentiert werden sind in Zusammenarbeit mit Sung Sakong entstanden und sind in Ref. [72] publiziert.

4.1 Stickstoff als Defekt in ZnO

Mit der Stickstoffdotierung wurden schon erste Erfolge in der p-Dotierung erreicht (siehe Kap.1). Um zu erfahren, welchen Platz der Stickstoff-Defekt im ZnO-Gitter annimmt, wurden die Formationsenergien der drei möglichen Konfigurationen verglichen. In der Abb. 4.1 sind die Ergebnisse als Funktion des chemischen Potentials des Sauerstoffs zu sehen. Der substitutionelle Stickstoff am Sauerstoffplatz N_O ist die stabilste Struktur, weil die Formationsenergie dieses Defekts niedriger als bei dem substitutionellen Stickstoff am Zinkplatz N_{Zn} und dem interstitiellen Stickstoff N_i ist. Da dieses Ergebnis mit experimentellen Arbeiten, die ein tiefes $(0/-)$ -Umladungsniveau beobachten, und unseren Erwartungen (Stickstoffatom ist dem Sauerstoff am ähnlichsten, siehe auch Kap. 1.1.1) übereinstimmt, wird weiterhin nur der N_O -Defekt untersucht.

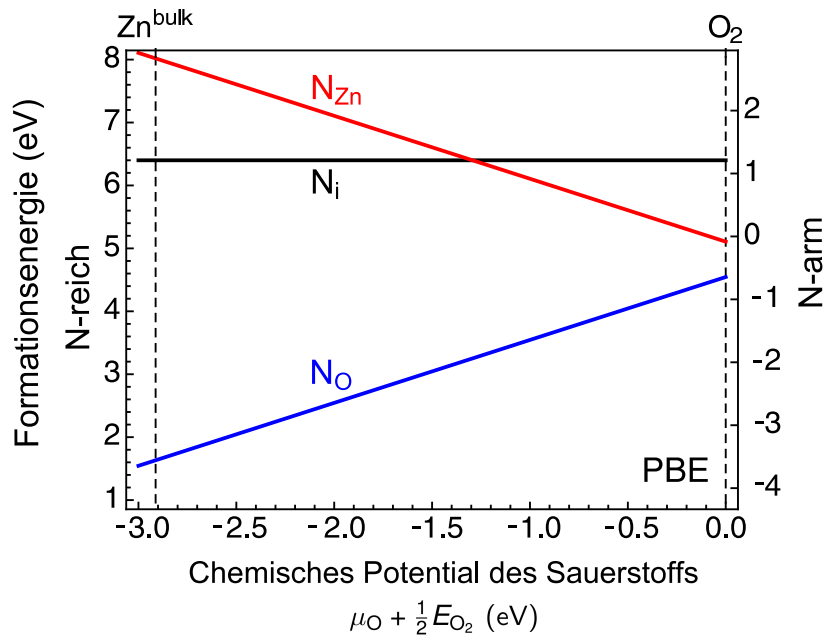


Abbildung 4.1: Die Formationsenergie eines substitutionellen Stickstoffs am Sauerstoffplatz N_O , eines substitutionellen Stickstoff am Zinkplatz N_{Zn} und interstitiellen Stickstoff N_i unter Verwendung von PBE-Funktional als Funktion des chemischen Potentials des Sauerstoffs [72]

4.1.1 Formationsenergie eines N_O-Defekts

Die Formationsenergie eines Defekts wird mit Hilfe von Formel (4.1) (siehe auch Kap. 3.1) berechnet:

$$E_q^f = E_{\text{ZnO:N}_O}^{\text{bulk}} - E_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}} + \mu_O - \mu_N - q(E_V + E_F) + E_{\text{corr}}, \quad (4.1)$$

dabei ist μ_N das chemische Potential für das hinzugefügte Stickstoff-Atom $\mu_N = \frac{1}{2}E(\text{N}_2)$ bei stickstoffarmen und $\mu_N = E(\text{N})$ bei stickstoffreichen Bedingungen; $\mu_O = \frac{1}{2}E(\text{O}_2)$ das chemische Potential für das entfernte O-Atom aus der Zelle. Außerdem ist $E_{\text{corr}} = q\Delta V + \alpha_{\text{Md}}q^2/2\epsilon L$ Term [73] eingeführt worden um die falsche Wechselwirkung zwischen den periodischen Bildladungsdefekten bei der Superzellennäherung des Festkörpers zu korrigieren, dabei ist α_{Md} die Madelung-Konstante des Punktgitters, das aus den Defektpositionen gebildet wird, ϵ die dielektrische Konstante und L die Entfernung zu dem nächstgelegenen geladenen Nachbardefekt, wie in der Referenz [74] beschrieben. Demnach gilt der Korrekturterm $E_{\text{corr}} \neq 0$ nur für $q \neq 0$.

Die Eigenschaften des N_O-Defekts in der ZnO-Festkörperzelle sind in der Tabelle 4.1 dargestellt.

Da das Stickstoffatom ein Elektron weniger als das Sauerstoffatom besitzt, ist ein

Methode	V_{cell} (Å ³)	E_g (eV)	N-reich (eV)			N-arm (eV)		$\epsilon(0/-)$	
			ΔE	E_0^f	$\Delta\mu$	E_0^f	$\Delta\mu$	(eV)	$/E_g$
PBE	48.27	0.77	2.39	-0.64	3.04	4.55	-2.15	0.46	0.60
HSE25	47.02	2.29	3.34	0.69	2.65	5.42	-2.08	0.97	0.42
HSE40	46.53	3.37	5.38	2.73	2.65	5.90	-0.52	1.46	0.43
NLEP	43.49	3.30	4.46	0.54	3.92	5.73	-1.27	1.13	0.34
Exp.	47.61	3.44	n.a.	n.a.	2.58 ^c	n.a.	-2.31 ^c	1.1 – 1.3 ^d	0.35

^cRef. [75]

^dRef. [14, 76]

Tabelle 4.1: Geometrische Eigenschaften (Volumen der Elementarzelle V_{cell} , Energielücke E_g) von ZnO, Formationsenergie des neutralen N_O Defekts und Umladungsniveau $\epsilon(0/-)$ berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die Formationsenergie ist berechnet mit sauerstoffreichen Bedingungen, wie im Text beschrieben (siehe auch Kap. 3).

ungeladener N_O-Defekt spinpolarisiert und hat den magnetischen Moment von $1\mu_B$. Bemerkenswert ist auch, dass die Formation des Defekts bei stickstoffrei-

chen Bedingungen in PBE sogar exotherm ist, bei den Hybridfunktionalen und NLEP ist diese endotherm. Bei einem größeren Anteil von der exakten Fock-Wechselwirkung steigt die Formationsenergie sehr stark und macht damit die Formation des Defekts mehr endotherm. Bei dem NLEP- genauso wie bei HSE-Funktionalen ist die Formationsenergie eines neutralen N_O -Defekts etwa 1 eV höher als bei dem PBE-Funktional (4.55 eV). Diese Unterschiede werfen die Frage auf, ob die unterschiedliche Formationsenergie durch die unterschiedliche Beschreibung der Bindung im Festkörper oder in den Molekülen verursacht wird. Um diese Frage zu beantworten, wurde die Gleichung (4.1) in zwei Teile aufgeteilt: $E_\text{f} = \Delta E - \Delta\mu$, mit

$$\Delta E = E_\text{tot} - E_\text{N}^\text{atom} - (E_\text{host} - E_\text{O}^\text{atom}), \quad \Delta\mu = \mu_\text{N} - E_\text{N}^\text{atom} - (\mu_\text{O} - E_\text{O}^\text{atom}) \quad (4.2)$$

Wie man aus der Tabelle 4.1 ablesen kann hat PBE-Funktional den kleinsten ΔE -Term. Es steigt aber mit dem Anteil der Fock-Wechselwirkung genauso wie die Energielücke E_g . NLEP liefert ebenfalls einen hohen Wert für ΔE , wobei $E_\text{g}=3.3$ eV sehr nah an dem experimentellen Wert liegt. Dabei ist ΔE unabhängig von den thermodynamischen Reservoiren und beschreibt somit nur die Bindungen von O- und N-Atomen zu den benachbarten Zn-Atomen. *Daraus folgt, dass das Unterschätzen der Energielücke das Unterschätzen der Differenz von chemischen Bindungen verursacht.*

Der Term $\Delta\mu$ beschreibt die Eigenschaften der Bindungsstärke im O_2 -Molekül bei den stickstoffreichen Bedingungen oder die Differenzen in der Bindungsstärke des O_2 -Moleküls und des N_2 -Moleküls bei stickstoffarmen Bedingungen, beides kann man mit experimentellen Werten vergleichen. Bei stickstoffreichen Bedingungen liefert das HSE-Funktional in der Bindungsstärke sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment, das PBE- und NLEP-Funktional dagegen überschätzen die Bindungsstärke des O_2 -Moleküls, wodurch auch das entsprechende thermodynamische Reservoir ungenau angegeben wird. Bei den stickstoffarmen Bedingungen liefert das PBE-Funktional die besten Ergebnisse, die O_2 - und N_2 -Bindungsstärken sind gut wiedergegeben. Bei den Hybridfunktionalen hat nur HSE25 gute Übereinstimmungen mit dem Experiment, der größere Anteil der Fock-Wechselwirkung unterschätzt sehr stark die N_2 -Bindungsstärke. Auch NLEP zeigt hier starke Abweichungen von dem Experiment.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die kleinere Schwankung in Formations-

energien bei stickstoffarmen Bedingungen (bei Berücksichtigung der N_2 -Bindung) durch die Kompensation von ΔE und $\Delta\mu$ gegeben ist: So unterschätzt z.B. HSE40 nicht nur die Zn-N-Bindung, sondern auch die N_2 -Bindung ist deutlich kleiner als bei anderen Funktionalen. Nur HSE25 liefert gute Übereinstimmungen mit dem Experiment für Werte der thermodynamischen Reservoirs. Außerdem zeigt diese Hybridfunktional-Methode stärkere Zn-O-Bindungen als Zn-N-Bindungen im Vergleich zu den üblichen Funktionalen wie LDA oder GGA. Das NLEP-Funktional liefert eine Formationsenergie, die sehr ähnlich dem Wert von HSE25 ist.

Das HSE25-Funktional erfüllt somit nicht nur Koopmanns Theorem (siehe auch Kap. 2.9.1) sondern liefert die glaubwürdigsten Ergebnisse für die Formationsenergien bei sowohl stickstoffreichen als auch -armen Bedingungen.

4.1.2 Orbitalstruktur eines N_O -Defekts

Bevor man sich den geladenen Zuständen des N_O -Defekts widmet, sollte man den Orbitalcharakter der Defektzustände in der Bandlücke von ZnO analysieren. Die Zustandsdichte (DOS) eines neutralen N_O -Defekts in ZnO berechnet in $Zn_{36}O_{35}N$ - (links) und $Zn_{96}O_{95}N$ -Zelle (rechts) mit PBE-, NLEP und HSE40-Funktionalen ist in der Abbildung 4.2 dargestellt.

Da Stickstoff ein Elektron weniger als Sauerstoff hat, fehlt auch ein Elektron beim N_O -Defekt in ZnO in der $2p$ -Schale. In der Wurtzit-Kristall-Symmetrie teilt sich die Entartung des $2p$ -Orbitals in $2p_z$ (entlang der c -Richtung) und $2p_{x,y}$ (in der ab -Ebene) auf. Ein Fehlelektron verursacht ein unbesetztes N-Orbital, entweder $2p_{x,y}$ oder $2p_z$. Die $2p_{x,y}$ -Orbitale des Stickstoffs wechselwirken mit $2s$ -Orbitalen und formen sp^2 -Hybridisierung mit Ausrichtung zu den benachbarten Zn-Atomen in der hexagonalen ab -Ebene, die $2p_z$ -Orbitale dagegen richten sich zu dem benachbarten Zink entlang der c -Achse. Die unterschiedliche Orbitalbesetzung hängt von der angewandten Methode ab, weil sowohl die Defektposition hinsichtlich des VBM als auch die Wechselwirkungsstärke methodenabhängig ist. Lany und Zunger haben in Ref. [56] festgestellt, dass mindestens eine $Zn_{96}O_{96}$ -Zelle notwendig ist, um eine korrekte Orbitalbesetzung zu bekommen hinsichtlich der EPR (engl. *electron paramagnetic resonance*)-Untersuchungen [77] von N-dotiertem ZnO. Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Abbildung 4.2 (rechts) zu sehen. Bei den NLEP- und HSE40-Rechnungen ist das unbesetzte Orbital in Übereinstimmung mit dem Experiment entlang der c -Achse ausgerich-

tet. Die Jahn-Teller-Aufspaltung, die eine längere N-Zn-Bindung in c -Richtung als in der ab -Ebene verursacht (siehe Tabelle 4.2, Zeile 6 & 7), bestätigt ebenfalls die oben genannte Besetzung. Diese Ergebnisse stimmen gut überein mit den B3LYP-Hybridfunktionalrechnungen von Gallino *et al.* [26, 78]. Wir erwarten daher auch das gleiche Verhalten für die Hybridfunktionale HSE25 und HSE40. Außerdem weisen die Ergebnisse aus der Tabelle 4.2 und Abbildung 4.2 darauf hin, dass keine Jahn-Teller-Aufspaltung bei den PBE-Ergebnissen auftritt und die $2p_z$ - und $2p_{x,y}$ -Defektorbitale sich energetisch in den Überlappregionen befinden, da die Hybridisierung mit VBM überschätzt wird. Deswegen beschreibt das PBE-Funktional die Orbitalbesetzung des N_O -Defekts nicht korrekt.

Man würde dazu neigen eine kleine $Zn_{36}O_{36}$ -Zelle von ZnO zu benutzen, um den Rechenaufwand zu minimieren, denn die Formationsenergie eines neutralen N_O -Defekts ist bis auf weniger als 0.1 eV konvergiert (siehe Tabelle 4.2, Zeile 1). Jedoch ist die Orbitalbesetzung bei allen hier verwendeten Funktionalen nicht korrekt im Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen: ein Elektron fehlt in der ab -Ebene, während das $2p_z$ -Orbital vollbesetzt ist. In dieser kleinen Zelle formen die Spinminoritätsorbitale die Defektbänder aufgrund ihrer Wechselwirkung mit eigenen periodischen Bildladungen. Dies ist in der Abbildung 4.2 (links) durch die Doppelpiks der $2p_{x,y}$ -Orbitale zu sehen. Die Orbitalbesetzung beeinflusst ebenfalls die Wechselwirkungsstärke. So beobachtet man eine starke Aufspaltung zwischen den räumlich lokalisierten $2p_z$ -Orbitalen der Majoritäts- und Minoritätselektronen bei einer großen $Zn_{96}O_{96}$ -Zelle. In der kleinen $Zn_{36}O_{36}$ -Zelle dagegen ist die Aufspaltung zwischen den teilbesetzten $2p_{x,y}$ -Orbitalen gering, da diese ein Teil von den ausgedehnten Bändern in der ab -Ebene sind. Der Methodenvergleich zeigt außerdem, dass die Hybridfunktionale eine stärkere Aufspaltung als PBE- oder NLEP-Funktionale verursachen, was auch zu einem tieferen Umladungsniveau führt, wie man im nächsten Kapitel sehen wird.

Man braucht also eine mindestens 192-atomige ZnO-Zelle, um die Orbitalbesetzung des N_O -Defekts mit den Hybridfunktionalen oder einem empirischen NLEP-Funktional richtig darzustellen.

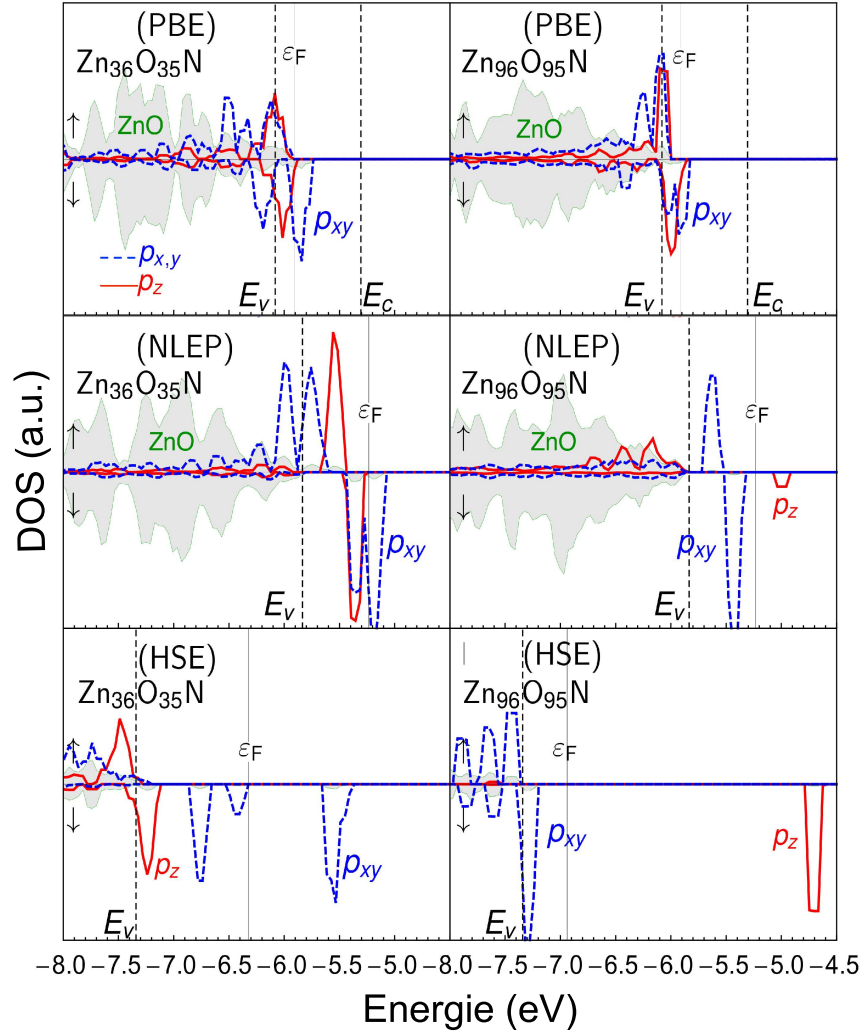


Abbildung 4.2: DOS(orbitalprojektiert) eines neutralen N_O -Defekts in ZnO berechnet in $Zn_{36}O_{35}N$ - (links) und $Zn_{96}O_{95}N$ -Zelle (rechts) mit unterschiedlichen Funktionalen. Die Energielücke ist mit E_v und E_c durch gestrichelte Linie und Fermi-Niveau durch durchgezogene Linie markiert.[72]

4.1.3 Umladungsniveaus eines N_O -Defekts

In diesem Kapitel werden Umladungsniveaus eines N_O -Defekts behandelt. Die Position des Akzeptor-Niveaus ist durch die Formationsenergien des neutralen und negativ geladenen Defekts gegeben (siehe Kap. 3.2). Der Korrekturterm E_{corr} aus Gleichung (4.1) ist für den neutralen Defekt null, wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt. Es korrigiert also nur die Formationsenergie eines geladenen Defekts und macht das Umladungsniveau bei jeder Methode ca. 0.1 eV tiefer (siehe Ref. [72] und Tabelle 4.2). Die Notwendigkeit der Korrektur haben

$\text{Zn}_n\text{O}_{n-1}\text{N}$		PBE			NLEP		
		36	96	288	36	96	288
$E_{\text{f}}[q = 0, \epsilon_{\text{F}} = E_{\text{v}}]$	(eV)	-0.64	-0.59	-0.57	0.54	0.48	0.48
$E_{\text{f}}[q = -1, \epsilon_{\text{F}} = E_{\text{v}}]$ ohne $E_{\text{corr.}}$	(eV)	-0.30	-0.27	-0.25	1.49	1.54	1.64
$E_{\text{f}}[q = -1, \epsilon_{\text{F}} = E_{\text{v}}]$ mit $E_{\text{corr.}}$	(eV)	-0.19	-0.15	-0.19	1.67	1.64	1.73
$\epsilon(0/-)$ ohne $E_{\text{corr.}}$	(eV)	0.34	0.32	0.32	0.95	1.07	1.15
$\epsilon(0/-)$ mit $E_{\text{corr.}}$	(eV)	0.46	0.44	0.38	1.13	1.16	1.25
$d_{\text{N-Zn}}$ in ab -plane	(Å)	1.95	1.95	1.95	1.97	1.96	1.97
$d_{\text{N-Zn}}$ in c -axis	(Å)	1.94	1.94	1.94	1.97	2.01	2.01

Tabelle 4.2: Die Eigenschaften des N_{O} -Defekts in $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36-}$, $\text{Zn}_{96}\text{O}_{96-}$, und $\text{Zn}_{288}\text{O}_{288}$ -Zelle.

wir in unserer Ref. [72] gezeigt, denn bei kleinen Zellengrößen z.B. $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$ ist die Wechselwirkung zwischen den benachbarten Defekten zu stark. In der Tabelle ist dies aus NLEP-Ergebnissen ersichtlich, da der E_{corr} -Term die Madelungsenergie einer Zelle mit dem Punktdefekt im dielektrischen Medium ausgleicht [73]. Nur beim PBE-Funktional zeigt die Korrektur keine Wirkung (siehe Tabelle 4.2), da der Defektzustand bei dieser Methode unrealistisch ausgedehnt wird.

Die Werte für die Umladungsniveaus sind in der Tabelle 4.1 dargestellt. Darüber hinaus ist das Umladungsniveau, wie in Kapitel 3.2, durch die Gesamtenergien gegeben bzw. durch die Position des Fermi-Niveaus, bei dem die Formationsenergien der zwei unterschiedlich geladenen Defektzustände gleich sind. Dies ist grafisch in der Abbildung 4.3 dargestellt. Die $(0/-)$ -Umladungsniveaus liegen beim Kreuzen der horizontalen und geneigten Linie mit der negativen Steigung, diese stellen entsprechend die Formationsenergien des neutralen und negativ geladenen Defekts dar. Die Schnittpunkte liegen bei $\epsilon_{\text{F}}=0.46$ eV, 0.97 eV, 1.46 eV und 1.13 eV für PBE-, HSE25, HSE40- und NLEP-Funktional.

Während die absoluten Werte für Akzeptor-Niveaus ziemlich stark variieren, sind die relativen Positionen in der Energielücke ziemlich ähnlich (siehe Tabelle 4.1). Beim PBE-Funktional liegt aufgrund des bereits erwähnten Unterschätzens der Energielücke das $(0/-)$ -Umladungsniveau nur bei 0.4 eV über dem Valenzbandmaximum und ist somit eher ein flacher Akzeptor. Die Hybridfunktionale zeigen dagegen auf einen tiefen Akzeptor hin. Dabei steigt der Wert für das Umladungsniveau mit steigendem Anteil der Fock-Wechselwirkung und somit mit steigender Energielücke um ca. 0.5 eV auf 1.4 eV bei HSE40 genauso wie in Ref. [15].

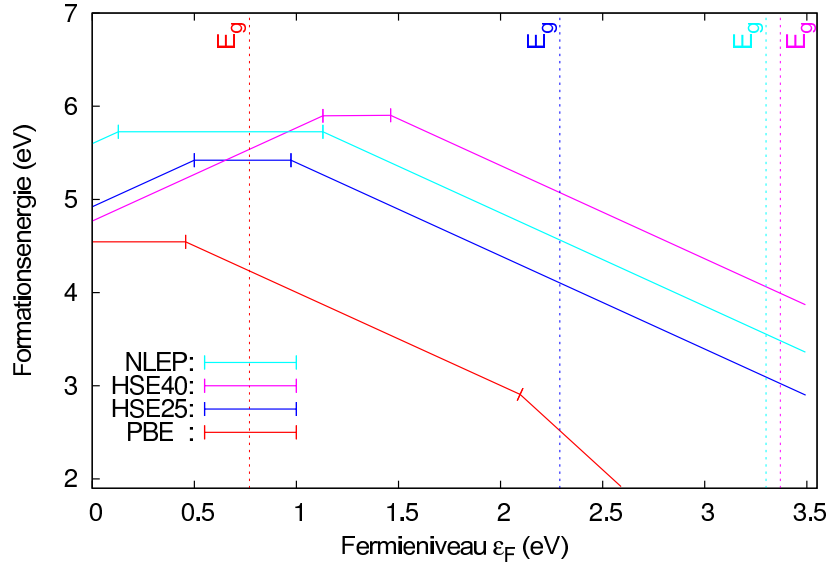


Abbildung 4.3: Umladungsniveaus unter Verwendung von PBE- und HSE-Funktionalen [72]. Die Energielücke E_g des jeweiligen Funktional ist mit der punktierten Linie dargestellt. Das $(0/-)$ -Umladungsniveau findet beim Kreuzen der horizontalen und geneigten Linie mit der negativen Steigung statt.

Wenn man diese Werte mit experimentellen Photolumineszenzanregungen vergleichen möchte, muss man die Ergebnisse 2.4 eV [14] oder 2.22 eV [76] umrechnen, da die $\epsilon(0/-)$ -Position relativ zum Leitungsband angegeben wird. Damit erhält man unter Berücksichtigung der Relaxationseffekte bzw. Franck-Condon-Verschiebung von 0.3 eV (siehe Kap.3.2 oder Ref. [15]) als experimentelle Referenz ein $(0/-)$ -Umladungsniveau bei ca. 1.1 bis 1.3 eV relativ zu VBM. Diese Ergebnisse liegen genau zwischen den Hybridfunktionalwerten für das Umladungsniveau. Unter Berücksichtigung des vorherigen Kapitels kann man aber sagen, dass HSE25 die zuverlässigere Methode ist. In der Ref. [72] haben wir auch gezeigt, dass das hier nicht verwendete PBE0-Funktional noch etwas bessere Ergebnisse liefert. Bei der Berücksichtigung der Computerrechenzeit zeigt das NLEP-Funktional vergleichsweise ähnliche Ergebnisse zu HSE25.

Bemerkenswert ist auch das Auftreten des $(+/0)$ -Umladungsniveaus bei 0.5 eV und 1.13 eV unter Verwendung von der Hybridfunktionalen HSE25 und HSE40. Der positiv geladene N_O -Defekt, der zwei Elektronen weniger besitzt als ein geschlossenes O^{2-} -Ion, befindet sich in Übereinstimmung mit Hundschen Regeln im Triplett-Zustand. Experimentell wurde ein Triplett-Zustand in N-dotierten ZnO-Proben z.B. in der (grünen) Emission bei 2.5 eV in den optischen Magnetoresonanz-

Experimenten [77] beobachtet. Die Position dieses (+/0)-Umladungsniveaus ist wichtig für ZnO-Proben, bei denen die p-Leitfähigkeit auf andere Weise erreicht wurde (z.B. durch $N_{Zn}V_O$ -Komplex-Defekt, siehe Ref. [79]). Wenn das Fermi-Niveau unterhalb des $\epsilon(+/0)$ -Niveaus liegt, wird dieses die Anzahl der Löcher, die von dem anderen flachen Akzeptor-Niveau ionisiert werden, verringern. Der N_O -Defekt ist dabei nicht nur unbrauchbar, sondern wirkt auch kompensierend für die anderen eingebauten Akzeptoren in ZnO. Es wirkt wie eine Löcher-Falle. Diese Falle sollte aber mit Vorsicht betrachtet werden, denn die Hybridfunktionale können die Position und Stabilität des (+/0)-Umladungsniveaus überschätzen. Die neueren Experimente [80] sehen solche Fallen sehr nahe des Valenzbandminimums.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die richtige Größe der Energielücke wichtig für die Berechnung des Umladungsniveaus ist. Die Hybridfunktionale und NLEP-Methode liefern Ergebnisse, die mit dem Experiment gut übereinstimmen.

KAPITEL 5

Stickstoff-Dotierung von ZnO-Nanopartikeln

Wie bereits im vorherigen Kapitel 4 gezeigt wurde, kann ein N_O -Defekt nicht zur p-Leitfähigkeit führen, da er einen tiefen Charakter hat. Dennoch wurde, wie in Kapitel 1 erwähnt, experimentell eine p-Leitfähigkeit bei der Stickstoffdotierung an ZnO beobachtet. Motiviert durch diese Arbeiten will ich die Stickstoffdotierung in ZnO-Nanopartikeln untersuchen. Die Berechnungen an den Nanopartikeln bieten eine Reihe von Vorteilen gegenüber Festkörper-Rechnungen. Es besteht eine einfache Möglichkeit die geladenen Partikel zu studieren, weil keine Hintergrundladung wie bei der Festkörperberechnung angewandt werden muss. Darüber hinaus hat man keine Zellengrößenabhängigkeit der Formationsenergie der geladenen Defekte. Wenn man annimmt, dass höchstens ein Dotieratom pro Nanopartikel eingebaut wird spielen Defekt-Defekt-Wechselwirkungen keine Rolle, sodass man beim Einbau des einen Defekts in einen Nanopartikel keine Korrektur bei der Berechnung der Formationsenergie anwenden muss.

Die Rechnungen an ZnO-Nanopartikeln wurden mit dem Programm AIMS (siehe Kap.2.7.2) durchgeführt. Diese Methode berücksichtigt alle Elektronen im betrachtenden System. Bei der Berechnung der Gitterkonstanten wurde eine Basis der Größe "tier2" (siehe Anhang E) verwendet. Die Ergebnisse stimmten gut mit denen aus der Pseudopotential-Methode überein. Die Gitterkonstanten und Energielücke bei einer Elementarzelle und Brillouinzonen-Integration über $10 \times 10 \times 10$ k-Punkte sind $a = 3.28 \text{ \AA}$, $c/a = 1.61$ und 0.79 eV unter Verwendung des PBE-Funktional. Da AIMS keine Relaxationsmöglichkeit für Hybridfunktionale hat, wurden die ZnO-Nanopartikel (siehe Kap.5.1) mit den PBE-Strukturparametern gebildet. Außerdem haben die Testrechnungen an den N_O -Defekten in ZnO-Volumenkristall mit Hilfe von VASP ergeben, dass die Unter-

schiede in der Relaxation der Gitterpositionen zwischen PBE und HSE-Funktional kleiner als 0.1 Å sind und die resultierenden Formationsenergieunterschiede aufgrund der Relaxations kleiner als 0.2 eV sind.

Um die Ergebnisse vergleichen zu können wurde sowohl bei PBE als auch bei Hybridfunktionalen eine gleiche Basis von "tier1" verwendet, weil größere Basissätze für Hybridfunktionale viel zu großen Computerrechenaufwand mit sich ziehen. Dabei haben auch Tests bestätigt, dass größere Basissätze keine Veränderungen im DOS verursachen, und es treten nur kleine Abweichungen in den meV-Bereichen auf, beispielsweise bei den Formationsenergien.

Es gibt leider keine mir bekannten experimentellen Arbeiten, die sich mit einer Stickstoff-Dotierung an Nanopartikeln beschäftigen und qualitative Daten hierfür liefern.

5.1 Präparation von ZnO-Nanopartikeln

Es wurden Nanopartikel für die Berechnungen vorbereitet, die acht Facetten haben. Die polaren (0001)- und (000 $\bar{1}$)-Facetten liegen entlang der *c*-Achse und die sechs nicht polaren Facetten (1 $\bar{1}$ 00) stehen senkrecht auf der *ab*-Ebene und schneiden diese in Form eines Hexagons. Es werden zwei unterschiedlich große Nanopartikel untersucht: Zn₄₈O₄₈ und Zn₁₀₈O₁₀₈. In der Abbildung 5.1 ist das Zn₁₀₈O₁₀₈-Nanopartikel in der Drauf- und Seitenansicht dargestellt, es besteht aus jeweils vier gleichen Zn-O-Schichten und Passivierungsatomen an allen Oberflächen. Der Durchmesser des Nanopartikels ist ca. 2 nm.

Beim Herstellungsprozess können z.B. Diethylzink-Moleküle als Zinkatome-Lieferant dienen, dabei enthalten die Moleküle auch die Wasserstoffatome, die die Nanopartikeloberflächen passivieren können. Bei der Wasserstoff-Passivierung wurden zwei unterschiedliche Arten untersucht. Als Erstes die Passivierung mit dem fraktional geladenen Wasserstoff H^{frac}, als ein dem Festkörper ähnliches Modell und die Passivierung mit dem natürlichen Wasserstoff H^{nat}, wodurch eine realitätsnahe Darstellung ermöglicht werden sollte.

Die fraktionale Passivierung mit H^{frac} sättigt die ungepaarten gebrochenen Bindungen an der Nanopartikeloberfläche und liefert dadurch eine festkörperähnliche elektronische Struktur. Mittels der Berechnung der an der Bindung teilnehmenden Elektronenanzahl können H^{frac}-Atome der 3/2- und 1/2-Ladung jeweils die

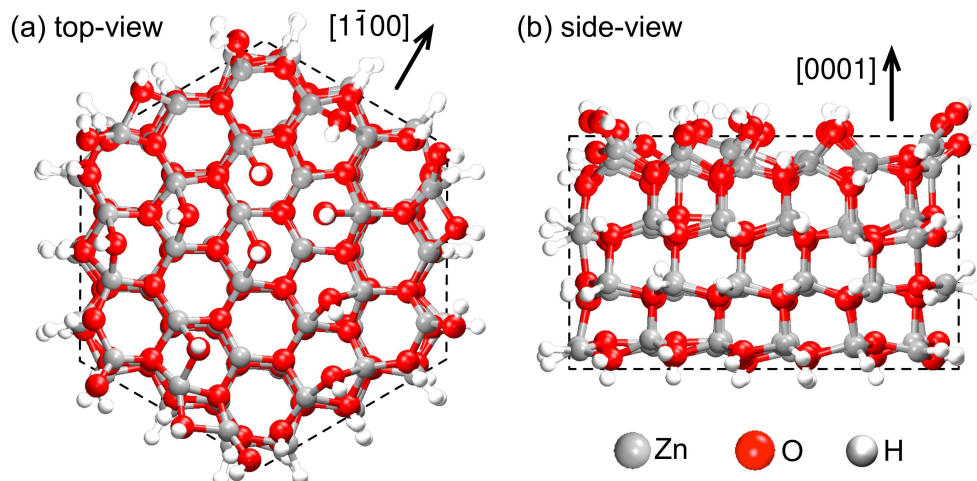


Abbildung 5.1: Zn₁₀₈ O₁₀₈-Nanopartikel mit H^{nat}-Passivierung (siehe Text)

Zn- und O-gebrochenen Bindungen absättigen (siehe Anhang A.1.1).

Die Passivierung mit dem natürlichen Wasserstoff ist je nach Oberfläche unterschiedlich. Die nichtpolaren Oberflächen sind komplett mit Wasserstoff H^{nat} passiviert, um metallische Zustände zu vermeiden, denn teilpassivierte Oberflächen mit Wasserstoff an Sauerstoff bringen Zustände in der Bandlücke mit sich (siehe Abb. 5.4), die durch gebrochene Bindungen (*engl. dangling bonds*, db) an Zn verursacht sind. Dies ist konsistent mit der Referenz [81]. Die detaillierte Beschreibung dieser Zustände findet man in Kapitel 6 über die ZnO-Schichten. Die polaren (0001)- und (000 $\bar{1}$)-Facetten des Nanopartikels sind jeweils mit einer Hydroxylgruppe und Wasserstoff unter Berücksichtigung der an der Bindung teilnehmenden Elektronenanzahl passiviert. Dabei fehlt bei der Zn-bedeckten Facette jeder Zn-Bindung ein 1/2 Elektron, deswegen wird auch nur eine von zwei gebrochenen Zn-Bindungen mit einer Hydroxylgruppe abgesättigt. An der Kante fehlt den gebrochenen Zn-Bindungen jeweils ein ganzes Elektron, demnach bekommen diese Zn-Randatome je eine ganze Hydroxylgruppe. Analog wird auch die O-bedeckte (000 $\bar{1}$)-Facette abgesättigt. Nur eine von zwei gebrochenen O-Bindungen wird mit Wasserstoff abgesättigt, da jeder O-Bindung 3/2 Elektronen fehlen. Die O-Randatome bekommen jeweils ein Wasserstoffatom. So entsteht ein Zn₄₈O₅₇H₅₄-Nanopartikel.

Die zwei unterschiedlichen Arten der Passivierung der Nanopartikel sind in der Abbildung 5.2 zu sehen. Die Teilabbildung 5.2a zeigt die festkörperähnliche Pas-

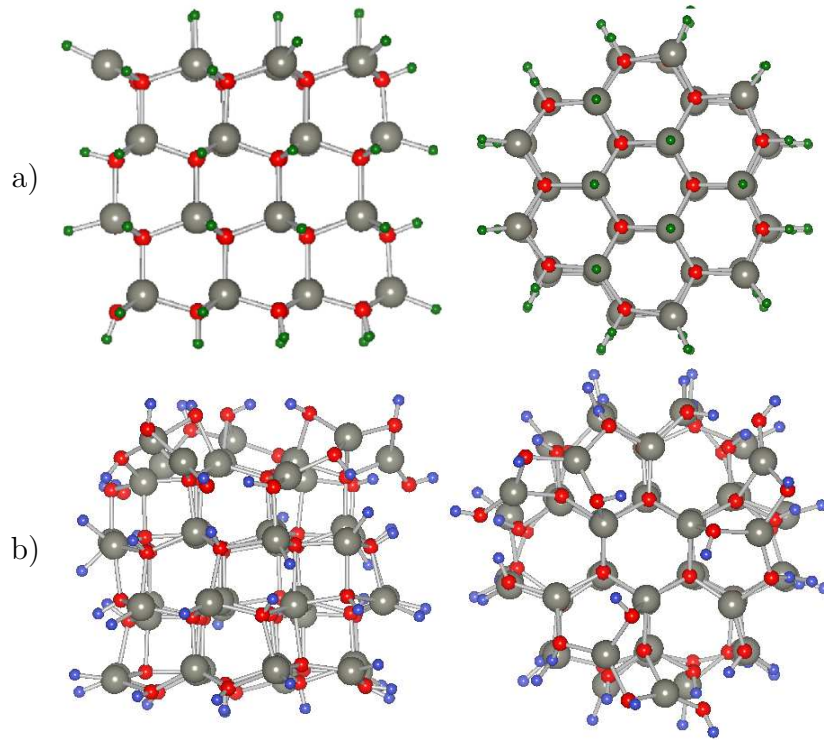


Abbildung 5.2: a) Passivierung I mit H^{frac} , b) Passivierung II mit H^{nat} von $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Nanopartikel

sivierung mit H^{frac} und Teilabbildung 5.2b die Passivierung mit dem natürlichen H^{nat} . Bei der ersten Passivierung zeigt die relaxierte Struktur des Nanopartikels wie erwartet keine großen Veränderungen gegenüber dem Festkörper, da jede gebrochene Bindung genau die vermisste Anzahl an Elektronen erhält. Bei der zweiten Passivierung tritt genau das Gegenteil auf, da nicht jede gebrochene Bindung der polaren Facetten abgesättigt ist. Dieses Verhalten verdeutlicht die in der Abbildung 5.3 dargestellte Abstandsverteilung der Zn-O-Bindung bei Nanopartikel mit Passivierung mit H^{frac} (Teil a) und H^{nat} (Teil b). Man erkennt deutlich den Unterschied, dass beim festkörperähnlichen Nanopartikel alle Zn-O-Bindungen zwischen 1.90 Å und 2.09 Å liegen, während beim Nanopartikel mit H^{nat} -Passivierung deutlich verbreitertes Abstandsintervall [1.80;2.30) Å zu sehen ist.

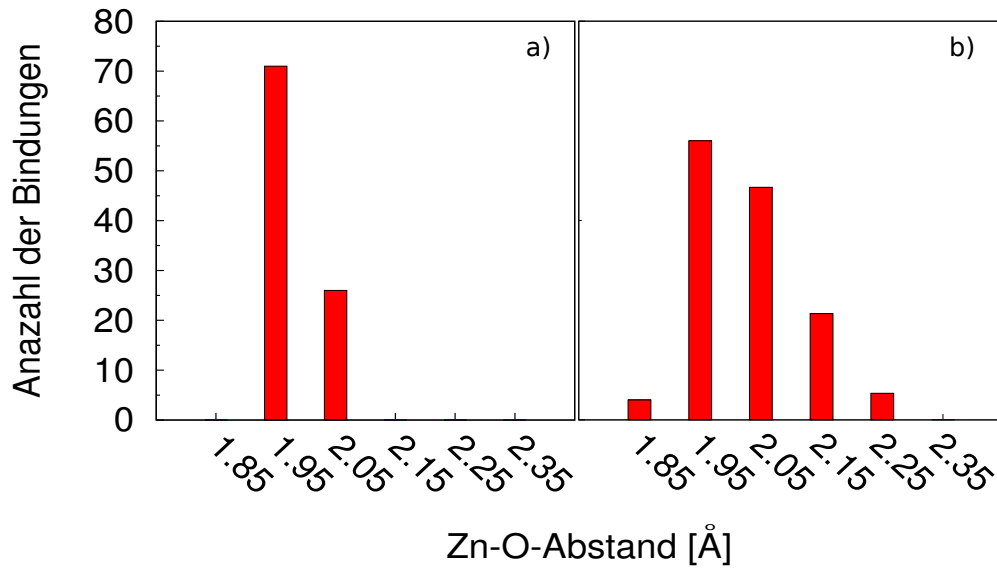


Abbildung 5.3: Zn-O-Abstandsverteilung im Nanopartikel mit (a) der Passivierung I mit H^{frac} und (b) der Passivierung II mit H^{nat} . Dabei entspricht jeder x -Achsenwert einem Intervall, z.B. der Zn-O-Abstand von 1.95 Å entspricht dem Intervall [1.90;1.99) Å, 2.05 dem Intervall [2.00;2.10) Å, usw.

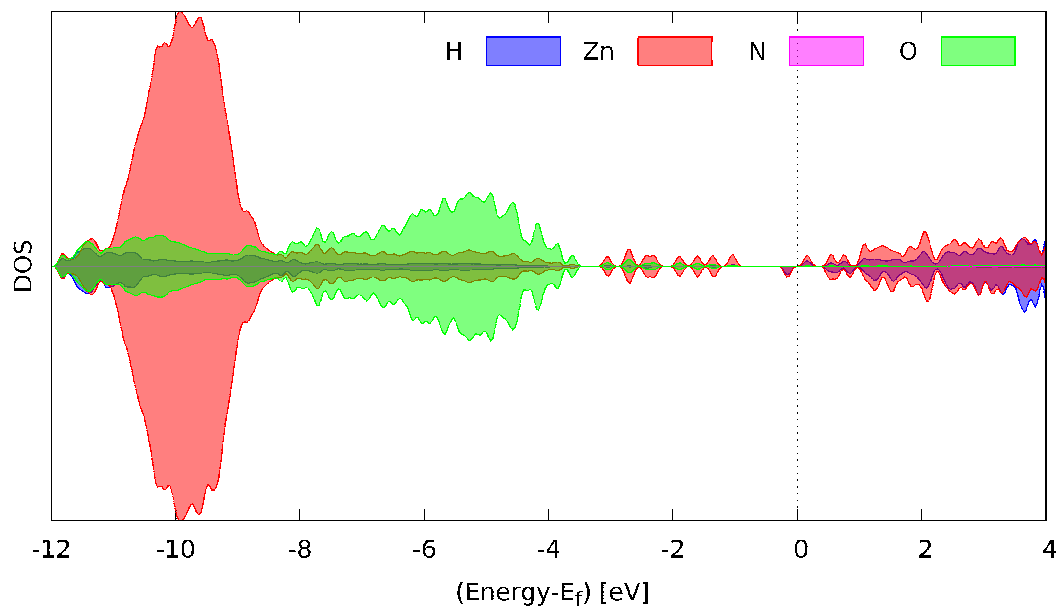


Abbildung 5.4: DOS von dem Nanopartikel $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}:\text{H}^{\text{nat}}$ mit den teilpassivierten nicht polaren $(1\bar{1}00)$ -Facetten, berechnet mit dem HSE-Funktional. Das Wasserstoff H^{nat} sättigt dabei nur gebrochene O-Bindungen. Die gebrochene Zn-Bindungen induzieren die Zustände in der Bandlücke.

5.1.1 Vergleich der ZnO-Nanopartikel mit dem Festkörper

Da die Atome bei einem mit H^{nat} passivierten Nanopartikel stark verschoben sind, ist es lohnenswert, sich zunächst dem Vergleich des ZnO-Festkörpers mit dem fraktional-passivierten ZnO-Nanopartikel zu widmen. Die Zn-O-Bindungen bei letztgenannten Partikeln haben fast gleichen Abstand wie bei einem ZnO-Festkörper. Ein Vergleich der Zustandsdichte (*engl. density of states* (DOS)) der Festkörperstruktur und der $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}:H^{\text{frac}}$ - bzw. $\text{Zn}_{108}\text{O}_{108}:H^{\text{frac}}$ -Nanopartikel ist in der Abbildung 5.5 dargestellt. Diese DOS sind mit dem PBE-Funktional berechnet. Als Vergleichs- bzw. Referenzenergie wurde hier die Position der Zn-3d-Zustände gewählt, die beim PBE-Funktional zwischen 4 und 6 eV unter dem höchsten besetzten Orbital-Niveau (*engl. highest occupied molecular orbital* (HOMO)) liegen.

Wie bereits erwähnt, stimmen die Nanopartikel passiviert mit H^{frac} gut mit der

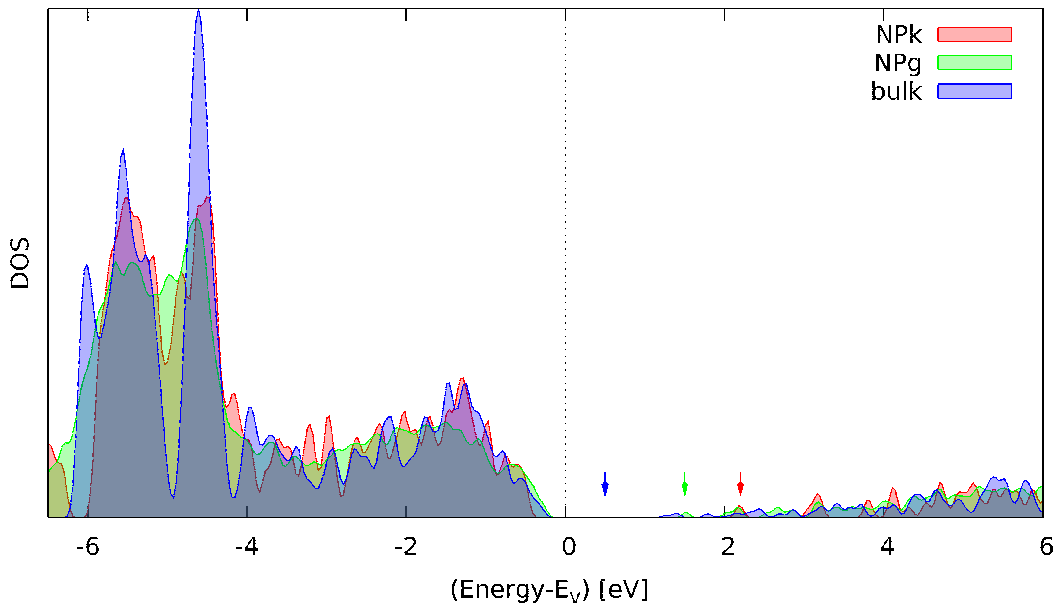


Abbildung 5.5: Gesamt-DOS von fraktional passivierten Nanopartikeln: $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}:H^{\text{frac}}$, $\text{Zn}_{108}\text{O}_{108}:H^{\text{frac}}$ und Festkörper berechnet mit PBE-Funktional. Mit den Pfeilen sind jeweils die LUMO/CBM-Niveaus gekennzeichnet.

elektronischen und geometrischen Struktur des Festkörpers überein. Nur die Energielücke¹ wird mit steigender Nanopartikelgröße aufgrund des Quantengrößeneff-

¹ Mit der Energielücke ist bei Nanopartikeln die HOMO-LUMO-Lücke gemeint.

fekts (*engl. quantum size effekt* (QSE) [82]) in Halbleiternanomaterialien kleiner. Die Energielücke bei Nanopartikeln bzw. beim Festkörper ist in der Abbildung 5.5 durch den Abstand von VBM bzw. HOMO bis zum mit den Pfeilen gekennzeichneten CBM bzw. LUMO (tiefstes unbesetztes Orbital-Niveau (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*)) gegeben. Eine leichte Verbreiterung z. B. der Zn-3d-Zustände oder O-2p-Zustände nahe des HOMO-Niveaus beim Nanopartikel-DOS im Vergleich zum Festkörper-DOS ist auf eine ebenso kleine Atomverschiebung von den ursprünglichen Plätzen zurückzuführen.

5.1.2 PBE- und HSE-Funktionalvergleich

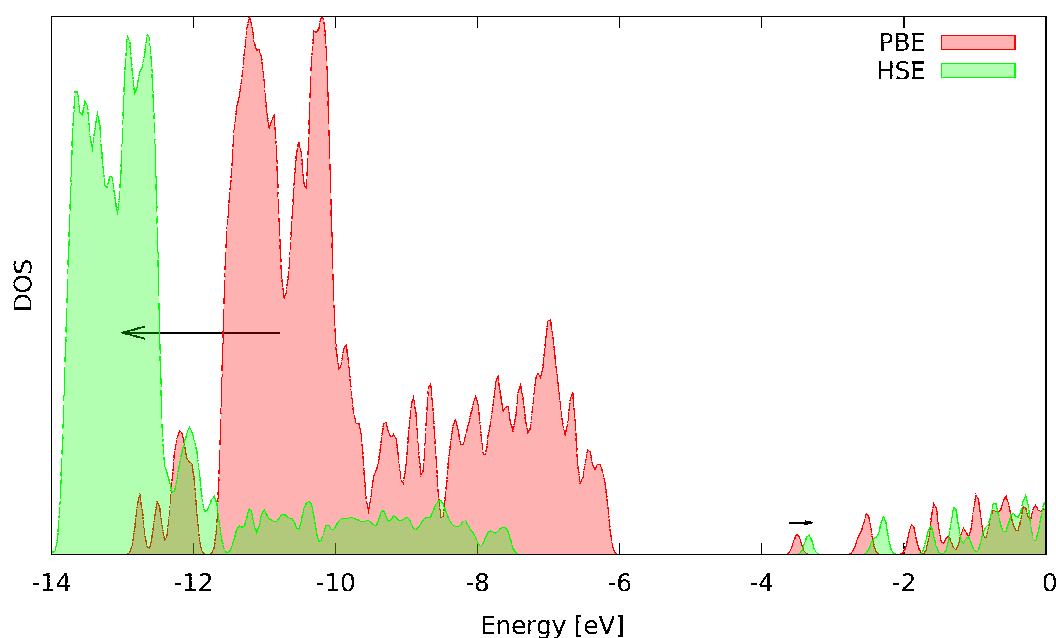


Abbildung 5.6: DOS des Nanopartikels mit der festkörperähnlichen Passivierung I berechnet mit PBE- und HSE-Funktional

Bevor man zu den mit natürlichem Wasserstoff H^{nat} passivierten Nanopartikeln übergeht, sollte man unterschiedliche DFT-Funktionale vergleichen. Angesichts der oben erwähnten Tatsache, dass die Energielücke bei Nanopartikeln ohnehin größer ist als im Festkörper, und nachdem festgestellt wurde (siehe Kap.4), dass ein Hybridfunktional mit 25%-Anteil an der exakten Fock-Wechselwirkung die zuverlässigsten Ergebnisse liefert, wird nur das Funktional HSE25, hier einfach HSE genannt, mit dem PBE-Funktional verglichen. Bereits bei der Diskussion

der ZnO-Festkörper wurde darauf hingewiesen, dass die richtige (im Vergleich zu experimentellen Referenzwerten) Position der Zn-3d-Elektronenzustände entscheidend für die Energielücke ist. In der Abbildung 5.6 ist ein DOS-Vergleich von den mit dem fraktionalen Wasserstoff H^{frac} passivierten Nanopartikeln, ausgerechnet mit PBE- bzw. HSE-Funktional, dargestellt. Wie erwartet werden die Zn-3d-Zustände beim HSE-Funktional um ca. 2.7 eV tiefer als bei PBE verschoben, wodurch die O-2p-Zustände, die das HOMO-Niveau bilden, ebenfalls verschoben werden. Die Verschiebung der Zn-4s-Zustände, die das LUMO-Niveau bilden, ist im Vergleich zu vorherigen Veränderungen unwesentlich. So wird die Energielücke von ca. 2.7 eV bei PBE, was immer noch kleiner ist als eine Festkörperbandlücke, auf ca. 4.2 eV bei HSE vergrößert.

5.2 Der N_O -Defekt bei Nanopartikeln mit unterschiedlicher Passivierung

In Kapitel 4 wurde festgestellt, dass der substitutionelle Stickstoff am Sauerstoffplatz die niedrigste Formationsenergie hat. Dies ist auch bei Nanopartikeln nicht anders, deswegen werden in diesem Kapitel die Eigenschaften des N_O -Defekts im Nanopartikel mit H^{frac} - bzw. H^{nat} -Passivierung untersucht. In der Tabelle 5.1 sind die Energielücke $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ und die Position des N_O -Defekts über dem HOMO-Niveau in der Energielücke aufgelistet.

Die KS-Defektniveaus von N_O (berechnet mit PBE) liegen sehr nahe dem HOMO-

Energie(eV)	Passivierung mit H^{frac}		Passivierung H^{nat}	
	PBE	HSE	PBE	HSE
$E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{Zn}_{48}\text{O}_{48})$	2.69	4.23	2.33	3.58
$E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{Zn}_{48}\text{O}_{47}\text{N})$	2.29	2.62	2.02	2.57
KS-Defektniveau	0.12	1.49	0.10	0.31

Tabelle 5.1: Energielücke bzw. $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ von Nanopartikeln mit H^{frac} - bzw. H^{nat} -Passivierung und die Position des Kohn-Sham-Defektniveaus über HOMO-Niveau in der Energielücke

Niveau. Der Grund dafür ist die bereits ausführlich diskutierte Fehlposition der Zn-3d-Zustände, die das HOMO-Niveau unrealistisch nach oben verschieben, wodurch der N-Defektelektronenzustand stark mit den O-2p-Elektronenzuständen

wechselwirkt und dadurch stark ausgedehnt wird, wie auch beim Festkörper im Kapitel 4.1.3. Aufgrund dieser Tatsachen besteht auch so gut wie kein Unterschied bei den Nanopartikeln mit unterschiedlicher Passivierung.

HSE-Rechnungen, die bei den Festkörpern korrekte Ergebnisse liefern, zeigen auch bei Nanopartikeln mit H^{frac} -Passivierung ähnliche Ergebnisse. Zum einen ist die Energielücke, wie bereits oben erwähnt deutlich größer als bei PBE, zum anderen ist das KS-Defektniveau deutlich über dem HOMO-Niveau, nämlich 1.49 eV, was auf einen tiefen Charakter dieses Defekts hinweist. Im Gegensatz dazu liegt das N_O -Defektniveau der H^{nat} -Passivierung bei nur 0.31 eV. Dies könnte auf einen flachen Defektcharakter hinweisen. Der Grund für diesen starken Unterschied ist das Auftreten von Wasserstoffelektronenzuständen zwischen dem HOMO- und dem Defektniveau. Diese sind durch Zn-H-Bindungen an den nicht polaren (1 $\bar{1}$ 00)-Facetten induziert. Wie oben im Kapitel 5.1 erwähnt ist die Passivierung von gebrochenen Zn-Bindungen notwendig um die Metallizität zu vermeiden. Denn nicht abgesättigte Zn-Bindungen führen zum Auftreten von Zuständen innerhalb der ganzen Energielücke (siehe Abb. 5.4). Das Absättigen führt zwar zum Öffnen der Energielücke, aber es entstehen gleichzeitig Wasserstoffzustände, die das HOMO-Niveau bilden.

Die Zustandsdichte von den N-dotierten Nanopartikeln passiviert mit H^{frac} bzw. H^{nat} ist in der Abbildung 5.7a,b zu sehen. Hier ist ein Vergleich zu sehen aus dem deutlich wird, dass die H-induzierten Elektronenzustände bei dem mit H^{nat} -passivierten Nanopartikel zwischen den O-2p- und N_O -Defektzuständen liegen. Die Wasserstoffzustände bilden damit ein höheres HOMO-Niveau, die zu einem kleineren Abstand zwischen dem HOMO und Umladungsniveau zwischen N_O und N_O^- führen könnte. Ob das der Fall ist wird mit Hilfe von der Affinität und Ionisationsenergie im nachfolgenden Kapitel untersucht.

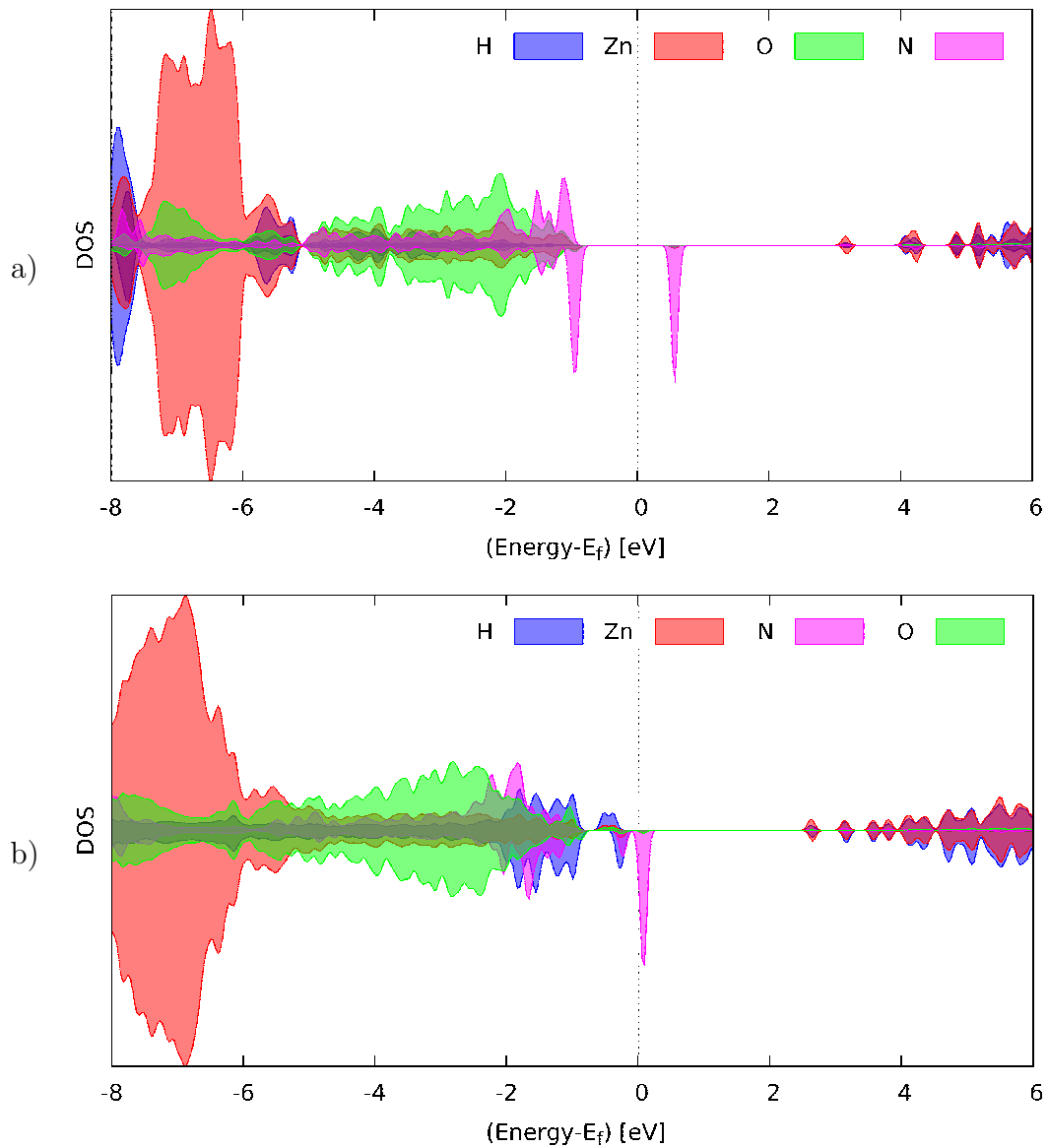


Abbildung 5.7: DOS von den stickstoffdotierten Nanopartikeln passiviert mit H^{frac} bzw. H^{nat} berechnet mit HSE

5.3 Affinität und Ionisationsenergie des Nanopartikels

Man kann bei einem Nanopartikel nicht wie bei einem Festkörper die Umladungsniveaus berechnen. Es gibt aber ein analoges Verfahren, das ebenfalls auf der Gesamtenergie der untersuchten Systeme basiert. In diesem Kapitel wird diese Methode vorgestellt und am Beispiel des $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Nanopartikels diskutiert. Es

ist allgemein bekannt, dass die Kohn-Sham-Eigenwerte keine eindeutige physikalische Aussage liefern, die DFT-Gesamtenergie dagegen gilt als zuverlässig. Es werden daher die Gesamtenergien (berechnet mit dem PBE-Funktional) betrachtet, weil bei endlichen Systemen die Rechnungen an geladenen Systemen einfach und zuverlässig gemacht werden können.

Hierzu verwenden wir die minimale Energie zum Hinzugeben eines Elektrons, die sog. Elektronenaffinität A , und die minimale Energie zum Herausnehmen eines Elektrons, das sog. Ionisationspotential I :

$$\begin{aligned} A &= E(N) - E(N + 1), \\ I &= E(N - 1) - E(N). \end{aligned} \quad (5.1)$$

Dabei sind $E(N-1)$, $E(N)$ und $E(N+1)$ die Gesamtenergien eines Systems mit entsprechender Elektronenanzahl.

Aus den oben definierten Energien kann man nun auch Energie- bzw. HOMO-LUMO-Lücke ableiten:

$$E_{gap} = I - A \quad (5.2)$$

In der Abbildung 5.8 sind die Resultate der obigen Formeln schematisch dar-

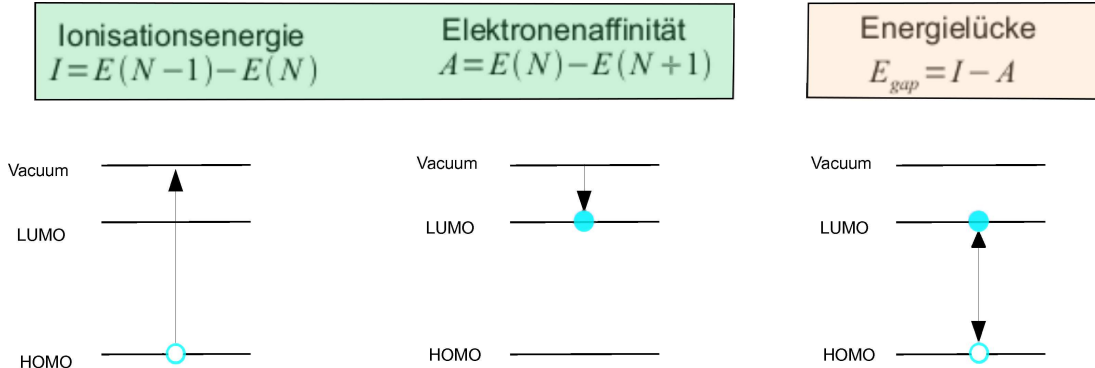


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Affinität, Ionisationsenergie und der daraus resultierenden Energielücke eines Nanopartikels

gestellt. Diese kann man nun auf dotierte und undotierte Nanopartikel anwenden und die Energielücke bestimmen. Wie man der Abbildung 5.8 entnehmen kann, wird bei einem dotierten Nanopartikel die Energielücke als Abstand von dem Defekt- bis zum HOMO-Niveau angegeben. Wenn man nun die Differenz von Energielücken der jeweils dotierten und undotierten Nanopartikel bildet, be-

kommt man genau die Defektniveauposition, die dem Umladungsniveau bei einem Festkörper entspricht.

In der Tabelle 5.2 sind die Affinität, Ionisationsenergie und die daraus resultierende Energielücke und das N_O -Defektniveau angegeben. Die oben vorgestellte

	Ionisations- energie (eV)	Affinität (eV)	Energielücke (eV)	N_O -Defekt- Niveau (eV)
$Zn_{48}O_{48}:H^{frac}$	7.25	2.36	4.89	
$Zn_{48}O_{47}N_O:H^{frac}$	7.20	4.14	3.07	
			\Rightarrow	1.82
$Zn_{48}O_{48}:H^{nat}$	6.94	2.41	4.53	
$Zn_{48}O_{47}N_O:H^{nat}$	6.93	4.17	2.76	
			\Rightarrow	1.77

Tabelle 5.2: Affinität, Ionisationsenergie und die daraus resultierende Energielücke und N_O -Defektniveau eines $Zn_{48}O_{48}$ Nanopartikels mit unterschiedlicher Passivierung

Gesamtenergie-Methode liefert eine viel größere Energielücke von 4.89 eV bzw. 4.53 eV bei jeweils fraktionaler und natürlicher Passivierung im Vergleich zu der Kohn-Sham-Energielücke von 2.69 eV und 2.33 eV (siehe Tab. 5.1). Der Unterschied ist dadurch zu erklären, dass hier nur die Gesamtenergie in die Rechnung einbezogen wird, und diese hat in DFT, wie bereits erwähnt, eine physikalische Bedeutung, während die Kohn-Sham-Niveaus streng genommen keine physikalische Interpretation haben. Diese Problematik tritt genau bei der Kohn-Sham-Energielücke auf, die die Differenz aus besetztem und unbesetztem Niveau ist. Bei der Gesamtenergie-Methode bildet man immer die Differenz aus den besetzten Zuständen, da man die geladenen Systeme betrachtet. Man vermeidet somit oben erwähntes Problem der unbesetzten Zustände und bekommt aussagekräftige Ergebnisse.

Die Ionisationsenergie eines mit H^{nat} passivierten Partikels ist etwa um 0.3 eV kleiner als mit einer H^{frac} -Passivierung, was auch auf H-induzierte Zustände hinweist. Dennoch ist die Position des N_O -Defekts, gebildet aus den Energielückendifferenzen der dotierten und undotierten Nanopartikel, die ca. 1.8 eV beträgt, nahezu unabhängig von der Passivierung.

Somit ist N_O bei ZnO-Nanopartikeln ebenfalls wie auch im ZnO-Festkörper ein tiefer Defekt.

5.4 Wasserstoff-Bindungsenergie

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen über die Wasserstoffbindungsenergie an den nicht polaren $(1\bar{1}00)$ -Facetten des $Zn_{48}O_{48}:H^{nat}$ -Nanopartikels diskutiert. Weiterhin werden folgende Bezeichnungen verwendet: (H,H)-Konfiguration mit komplett abgesättigten Zink- und Sauerstoffatomen, (*,H)-Konfiguration mit einer fehlenden Zink-Absättigung durch ein Wasserstoffatom, (H,*)-Konfiguration mit einer fehlenden Sauerstoff-Absättigung durch ein Wasserstoffatom und (*,*)-Konfiguration mit zwei fehlenden Zink- und Sauerstoff-Absättigungen durch Wasserstoffatome. (siehe Abb. 5.9).

Tabelle 5.3: Die Desorptions- und Formationsenergien für verschiedene Nanopartikel-Konfigurationen berechnet mit zwei unterschiedlichen Funktionalen (PBE und HSE)

Konfiguration	$Zn_{48}O_{48}:H^{nat}$		$Zn_{48}O_{47}N:H^{nat}$		$Zn_{48}O_{48}:H^{nat}$		$\rightarrow Zn_{48}O_{47}N:H^{nat}$	
	Desorptionsenergie pro Atom				$E^f(N_O)$		$E^f + E^{des}$	
	PBE	HSE	PBE	HSE	PBE	HSE	PBE	HSE
(H, H)	0.00	0.00	0.00	0.00	5.26	5.85	5.26	5.85
(*, H)	0.52	0.90	-2.08	-2.57	2.67	2.38	3.18	3.28
(H, *)	2.34	2.94	1.54	2.29	4.46	5.20	6.80	8.14
(*, *)	0.27	0.36	-0.08	-0.07	4.54	5.36	5.09	5.72

Die Desorptionsenergien der obigen Konfigurationen berechnet mit zwei unterschiedlichen Funktionalen (PBE und HSE) sind in der Tabelle 5.3 zu sehen. Dabei erhält man die Desorptionsenergien¹ anhand der Formel:

$$E^{des} = E_{Zn_{48}O_{57-m}N_m:H_{54-x}}^{NP} - E_{Zn_{48}O_{57-m}N_m:H_{54}}^{NP} + x \cdot \mu_H, \quad (5.3)$$

¹ Die einzelnen Formel für die Desorptions- und Formationsenergien sind im Anhang B aufgelistet

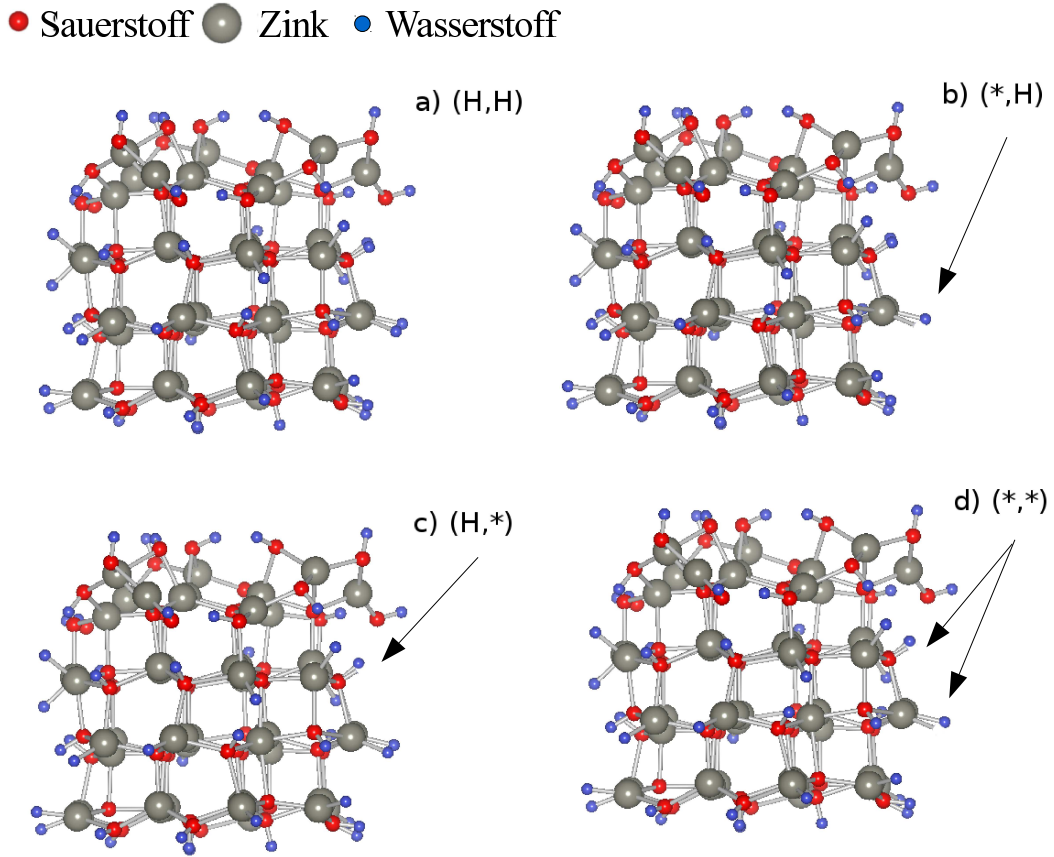


Abbildung 5.9: Konfigurationen des $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}:\text{H}^{\text{nat}}$ -Nanopartikels mit und ohne gebrochener Bindung zum Wasserstoffatom an den nicht polaren $(1\bar{1}00)$ -Facetten: a) (H,H)-Konfiguration mit komplett abgesättigten Zink- und Sauerstoffatomen, b) (*,H)-Konfiguration mit einer fehlenden Zink-Absättigung durch ein Wasserstoffatom, c) (H,*)-Konfiguration mit einer fehlenden Sauerstoff-Absättigung durch ein Wasserstoffatom und d) (*,*)-Konfiguration mit zwei fehlenden Zink- und Sauerstoff-Absättigungen durch Wasserstoffatome.

dabei ist $E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57-m}\text{N}_m:\text{H}_{54}}^{\text{NP}}$ die Gesamtenergie eines voll-passivierten und undotierten ($m=0$) oder dotierten ($m=1$) Referenz-Nanopartikels, $E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57-m}\text{N}_m:\text{H}_{54-x}}^{\text{NP}}$ ist die Gesamtenergie des betrachtenden un-/dotierten Nanopartikels mit fehlenden H-Atomen ($x=1$ eine Fehlbindung, $x=2$ zwei Fehlbindungen) und μ_{H} repräsentiert das chemische Reservoir des entfernten H-Atoms aus dem entsprechenden H_2 -Molekül. Um die Wasserstoffdesorption besser untereinander vergleichen zu können, wurde diese pro Wasserstoffatom angegeben.

Für das undotierte Nanopartikel ist die Wasserstoffdesorption positiv für alle Konfigurationen, was besagt, dass man die Energie aufbringen muss, um ein H-Atom

zu entfernen. Das komplett passivierte Nanopartikel ist somit die energetisch stabilste Konfiguration. Generell sind die Formations- und Desorptionsenergien wie schon beim ZnO-Festkörper (siehe Kap.4) mit HSE-Funktional berechnet etwas höher als mit PBE.

Die Konfiguration (*, H) wird mit der kleinsten Desorptionsenergie von 0.52 (0.90) eV in PBE (HSE) gebildet, d.h., die Zn-H-Bindung ist die schwächste. Im Gegensatz dazu wird die Konfiguration (H, *) mit der größten Desorptionsenergie von 2.34 und 2.94 eV in PBE und HSE entsprechend gebildet, d.h. die O-H-Bindung ist sehr stark. Diese starke Differenz bei den Zn-H- und O-H-Bindungen öffnet die Möglichkeit zur Herstellung der teilpassivierten Nanopartikel unter spezifischen thermischen Bedingungen. Interessanterweise ist die Desorptionsenergie der Konfiguration (*, *) sehr moderat: 0.54 eV in PBE und 0.72 eV in HSE. Pro Atom beträgt die Energie 0.27 eV / 0.36 eV in PBE/HSE. Das weist darauf hin, dass ein Wasserstoffatom vom Sauerstoff nur entfernt werden kann, wenn an dem benachbarten Zinkatom ebenfalls ein H-Atom desorbiert wird. Das alleinige Fehlen von einem H-Atom an einem Sauerstoffoberflächenatom ist die ungünstigste Konfiguration. Bei einer fehlenden Absättigung in (*, *) mit Wasserstoff vermissen O- und Zn-Atom jeweils 1/2 und 3/2 Elektronen und können beim gleichzeitigen Auftreten rekombinieren (siehe auch Kap. 6.2), wodurch das Fehlen eines H-Paares günstiger wird als eines H-Atoms, besonders wenn der Sauerstoff nicht abgesättigt ist, da er sehr elektronegativ [83] und dementsprechend reaktiv ist.

Die allgemeine Formel für N_O -Formationsenergie¹ lautet:

$$E^f = E_{Zn_{48}O_{56}N:H_{54-x}}^{NP} - E_{Zn_{48}O_{57}:H_{54-x}}^{NP} + \mu_N, \quad (5.4)$$

dabei ist $E_{Zn_{48}O_{57}N:H_{54-x}}^{NP}$ die Gesamtenergie des dotierten Nanopartikels und $E_{Zn_{48}O_{57}:H_{54-x}}^{NP}$ die Gesamtenergie des undotierten Nanopartikels mit der Bedeckung von 54-x H-Atomen. Das chemische Reservoir von Stickstoff μ_N ist aus den entsprechenden N_2 -Molekül abgeleitet.

Die Gesamtformationsenergien¹ aus Tabelle 5.3 wurden auch grafisch in der Abbildung 5.10 zusammen mit der entsprechenden Desorptionsenergie dargestellt, um

¹ Die einzelnen Formel für die Desorptions- und Formationsenergien sind im Anhang B aufgelistet

den Wechsel der stabilsten Konfigurationen zu verdeutlichen. Es sind in zwei sche-

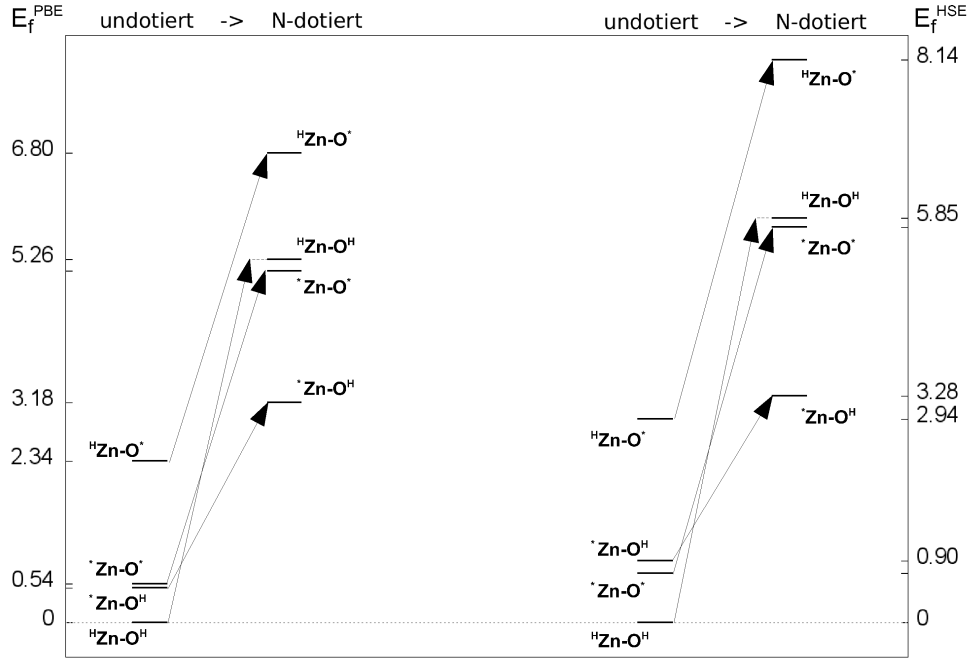


Abbildung 5.10: Formationsenergie aller Konfigurationen berechnet mit PBE & HSE mit den Daten aus der Tabelle 5.3, die Spalten $E_f + E^{\text{des}}$

matischen Darstellungen für PBE und HSE die Energievergleiche von dotierten und undotierten Nanopartikeln aller Konfigurationen gezeigt (siehe Tabelle 5.3, die Spalten $E_f + E^{\text{des}}$). Durch das Kreuzen der Linien wird klar, dass die Abhängigkeit der Formationsenergie von der Dotierung nicht für alle Konfigurationen gleich ist. Nur die (H,*)-Konfiguration bleibt ungünstig unabhängig von der Dotierung. Bemerkenswert ist die N_O-Formationsenergie der (*,H)-Konfiguration. Sie beträgt nur 3.18/3.28 eV in PBE/HSE. Im Vergleich dazu ist die Formationsenergie eines vollpassivierten Nanopartikels ca. 1.1 eV größer in PBE und in HSE sogar ca. 1.6 eV größer. Der Stickstoff hat nämlich ein Elektron weniger als substituierter Sauerstoff. Ein nicht abgesättigtes Zink an der Oberfläche besitzt aber einen Elektronenüberschuss. Darüber hinaus entspricht der Zn dangling bond (db) einem Kohn-Sham-Energieniveau, das in der Region der Leitungsbandzustände bei einer hohen Energie liegt (siehe DOS von dem undotierten NP mit einem fehlenden Wasserstoff an Zn in der Abb. 5.11). Ebenso wie eine Zink-Vakanz im ZnO-Festkörper [81, 84]. Zusammen kompensieren sich Zn-db und N_O-Defekt und bilden somit die stabilste (*,H)-Konfiguration bei dem N-dotierten Nanopartikel.

Die Position des O-db-Defekts (siehe DOS von dem undotierten NP mit einem fehlenden Wasserstoff an O in der Abb. 5.12) ist ziemlich niedrig. Außerdem fehlt dem unabgesättigten Sauerstoffatom an der Oberfläche ein Elektronenanteil, um seine dangling bond komplett zu füllen, es wird wie beim N_O -Defekt ein Lochzustand erzeugt, sodass die $(H,^*)$ -Konfiguration bei dem N-dotierten Nanopartikel ungünstig ist.

Generell ist noch zu erwähnen, dass die PBE- und HSE-Formationsenergien keine

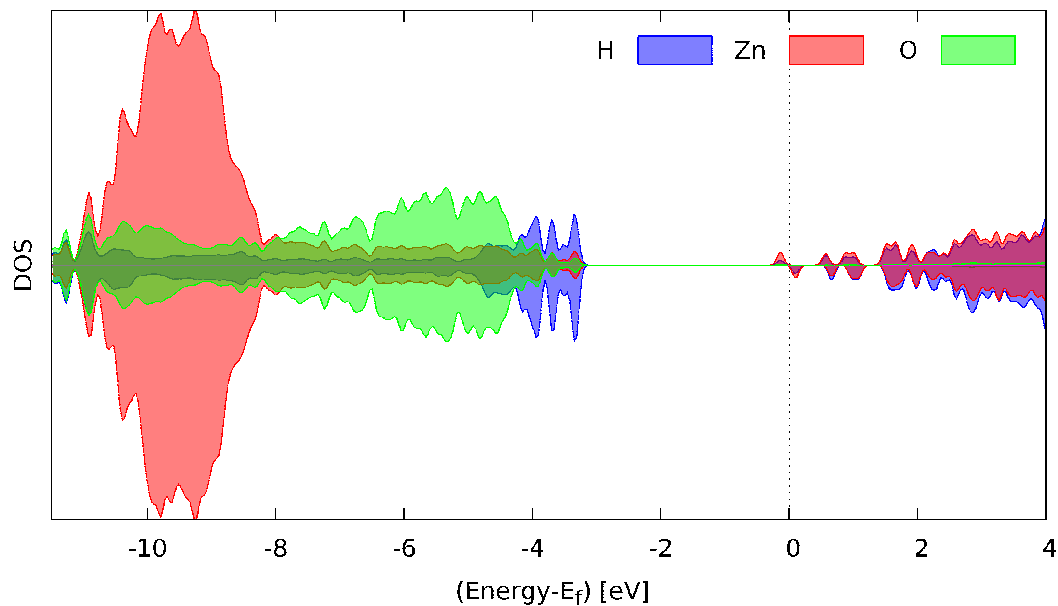


Abbildung 5.11: DOS des $Zn_{48}O_{48}:H^{nat}$ -Nanopartikels mit einem Zn-db berechnet mit HSE

qualitativen Unterschiede liefern.

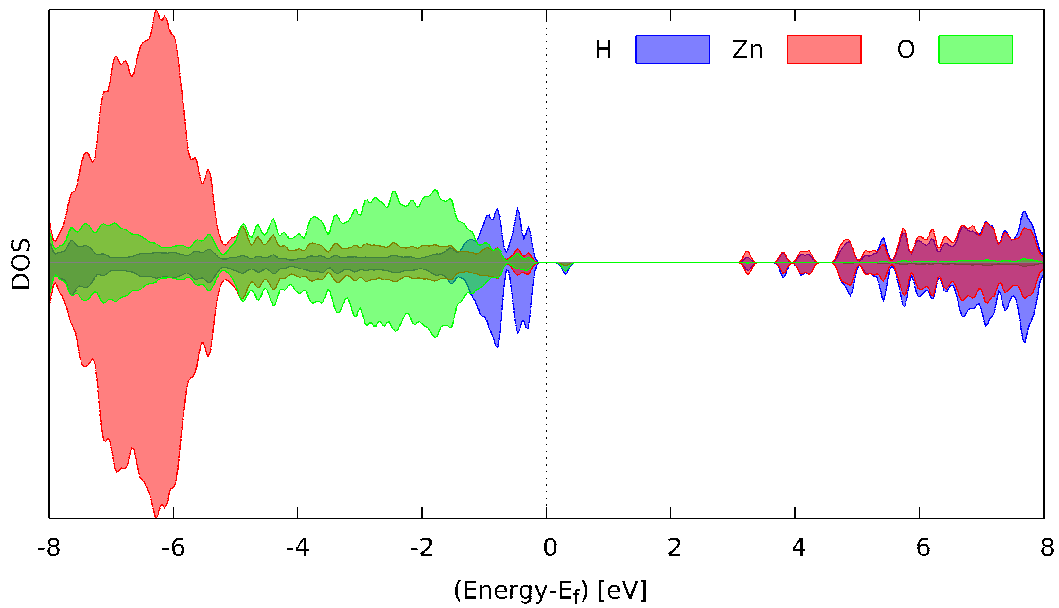


Abbildung 5.12: DOS des $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}:\text{H}^{\text{nat}}$ -Nanopartikels mit einem O-db berechnet mit HSE

Durch die N-Dotierung verändert sich die Stabilität der passivierenden Wasserstoffhülle: Die stabilste Konfiguration wechselt von der voll-passivierten Konfiguration zu einer Konfiguration mit einem ungesättigten Zn-Oberflächenatom. Dabei bildet sich in dem Partikel mit ungesättigtem Zn-Oberflächenatom lokal eine negative Ladung am N_{O} -Defekt aus.

KAPITEL 6

Stickstoff-Dotierung von ZnO-Schichten

Die im letzten Kapitel 5 studierten Strukturen sind sehr kleine Nanostrukturen. Schon bei den Rechnungen an $\text{Zn}_{108}\text{O}_{108}$ -Nanopartikeln ist der Rechenaufwand so groß, dass es kaum möglich ist, detaillierte Untersuchung durchzuführen. In diesem Kapitel wollen wir die Eigenschaften von 2-dimensionalen Strukturen, ZnO-Schichten, untersuchen. Dabei nutzt man die Periodizität aus, um mehr über die Dotierungs- und Desorptionseigenschaften zu erfahren. Die ZnO-Schichten dienen somit als ein Modell für größere Nanopartikel.

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Möglichkeiten der Bedeckung der nicht polaren Oberflächen untersucht, sowie die Tiefenabhängigkeit der Stickstoff-dotierung.

Alle Rechnungen zu den ZnO-Schichten sind mit VASP durchgeführt. Die Elementarzelle ist eine $3 \times 3 \times 4$ -Zelle, die jeweils aus 72 Zn- und O-Atomen besteht, dabei ist das Monkhorst-Pack-**k**-Gitter: $2 \times 2 \times 1$ groß. Es sind zwei unterschiedliche Funktionale angewandt, PBE und HSE. Wie im vorherigen Kapitel bezeichnet man hier als HSE ein Hybridfunktional mit 25%-Anteil an der exakten Fock-Wechselwirkung. Die Cutoff-Energie ist 300 eV bzw. 400 eV wie im Kapitel 4 bei den PBE- bzw. HSE-Rechnungen.

6.1 Präparation von ZnO-Schichten

Die Untersuchung wird nur auf die Bedeckung an den nicht polaren Oberflächen konzentriert. Die ZnO-Schicht wird so positioniert, dass die nicht polare $(1\bar{1}00)$ -

Oberfläche in der ab -Ebene liegt und die polaren Oberflächen aufgrund der Periodizität gar nicht vorkommen. Die Strukturparameter sind aus der mit PBE optimierten Festkörperstruktur (siehe Kap. 4) entnommen.

In der Abbildung 6.1 ist die $3 \times 3 \times 4$ -Zelle der $\text{Zn}_{72}\text{O}_{72}$ -Schicht dargestellt. Dabei

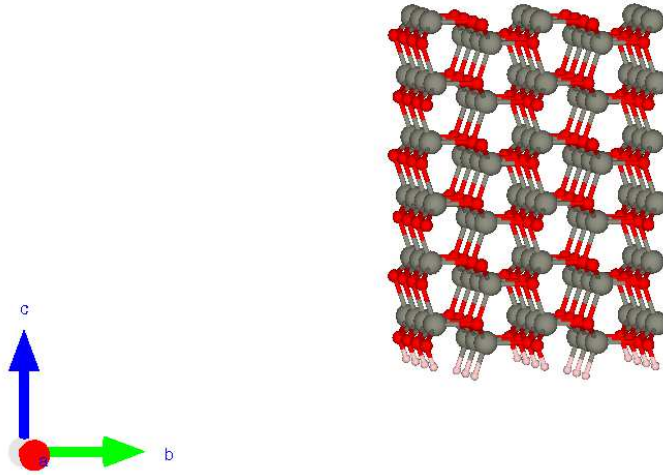


Abbildung 6.1: $\text{Zn}_{72}\text{O}_{72}$ -Schichtzelle (unrelaxiert), dabei ist die untere nicht polare Oberfläche mit dem H^{frac} passiviert, die obere ist unbedeckt.

ist die untere nicht polare Oberfläche mit dem H^{frac} (siehe Kap. 5.1) passiviert, um die Festkörpereigenschaften in die Tiefe zu modellieren. Die obere Seite der Schicht ist in diesem Beispiel von Wasserstoff unbedeckt. Weiterhin werden aber unterschiedliche Bedeckungen untersucht. Bei Relaxation bleiben die H^{frac} -Atome zusammen mit der unteren Zn-O-Lage fest, um einen Einfluss der Schichtdicke zu vermeiden. Alle Schichten sind als periodische Strukturen mit einem Vakuumsbereich von ca. 40 Å präpariert (siehe Abb. 6.2). Es wurde auch eine Dipolkorrektur angewendet. Bei einer ungleich passivierten Schicht ist diese Korrektur bei periodischen Randbedingungen notwendig, um unerwünschte künstliche elektrostatische Wechselwirkungen zu vermeiden, wie es in der Ref. [85, 86] vorgeschlagen wurde.

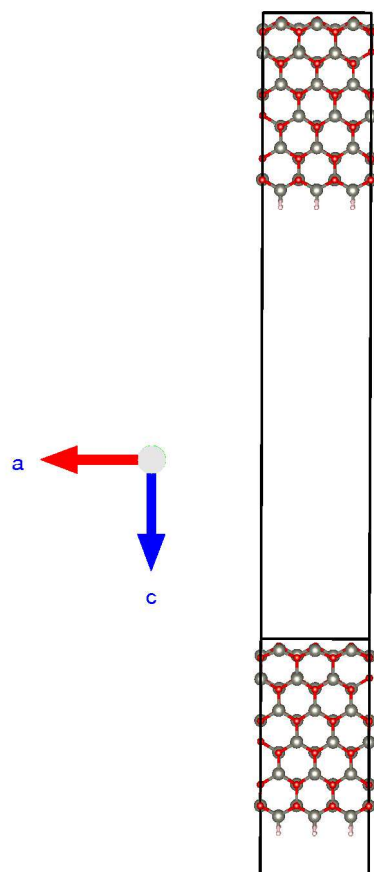


Abbildung 6.2: Geometrie der periodischen Schicht-Struktur

6.2 Die Bedeckung der nicht polaren ZnO-Oberfläche

In diesem Kapitel wird die Bedeckung der nicht polaren Oberfläche untersucht. Es werden folgende Bezeichnungen verwendet: $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-}2\text{H}$ für komplette Bedeckung, dabei ist jedes Zn- und O-Atom mit dem Wasserstoff abgesättigt; $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^x$ für teilpassivierte Bedeckung nur an x -Atomen und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ für die unbedeckte Oberfläche.

Die Schichtzellen sind in der Abbildung 6.3 gezeigt. Jede Struktur wurde mit dem PBE-Funktional relaxiert. Diese Strukturen wurden bereits ausführlich sowohl theoretisch in Ref. [87, 81] als auch experimentell in Ref. [84] studiert. Die Ergebnisse für Formations- und Desorptionsenergie sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst, die Wasserstoffdesorptionsenergie ist wie im Kapitel 5.4 berechnet und ist pro Wasserstoffatom H angegeben.

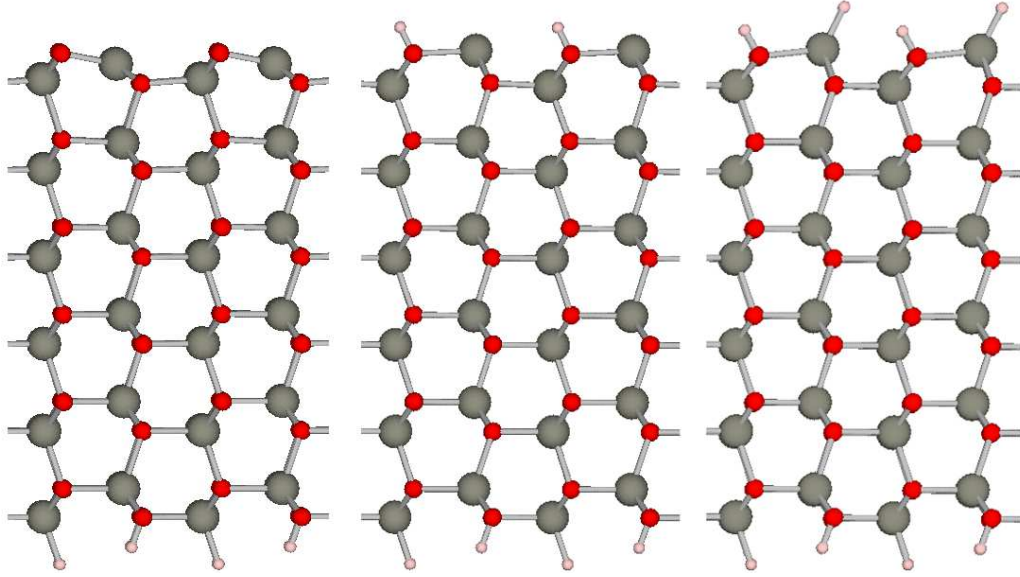


Abbildung 6.3: Atomare Struktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-2H}$ Schichten

Die Formationsenergie ergibt sich wie folgt:

$$E^{\text{f}} = E_{\text{Zn}_{72}\text{O}_{71}\text{N}:\text{H}_x}^{\text{schicht}} - E_{\text{Zn}_{72}\text{O}_{72}:\text{H}_x}^{\text{schicht}} + \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{N}}, \quad (6.1)$$

dabei werden immer die Schichten mit der gleichen Bedeckung (voll $x=12$, teil $x=6$ und nackt $x=0$) verglichen. Bei der Desorptionsenergie dient die Schicht mit kompletter Bedeckung als Referenz:

$$E^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{72}\text{O}_{72-m}\text{N}_m:\text{H}_x}^{\text{schicht}} - E_{\text{Zn}_{72}\text{O}_{72-m}\text{N}_m:\text{H}_{12}}^{\text{schicht}} + x \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (6.2)$$

wobei die H-, O- und N-Reservoirs aus den entsprechenden Molekülen H_2 , O_2 und N_2 abgeleitet sind. m ist entweder 1 oder 0 entsprechend bei der N-dotierten oder undotierten Schicht.

Die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{Zn}}$ -Bedeckung hat im Vergleich zu den anderen Konfigurationen eine sehr hohe Desorptionsenergie und ist somit wie auch bei Nanopartikeln die instabilste Konfiguration. Diese Bedeckung wurde in der oben erwähnten Literatur nicht behandelt und wird auch hier nicht weiterverfolgt.

Bei der Berechnung der teilpassivierten Bedeckung $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ entstehen die Zustände in der Energielücke und die Oberfläche wird metallisch. Dies wird in Ref. [81] bestätigt. Die elektronische Bandstruktur (siehe Abb. 6.4) zeigt, dass

wie auch im Nanopartikel Zn-induzierte Zustände die Energielücke schließen. Die Energielücke existiert nur bei der nackten oder vollbedeckten Oberfläche, sie beträgt 0.8 eV bzw. 1.2 eV. Bei der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Bedeckung findet die Kompensation zwischen den ungesättigten Zn- und O-Bindungen statt (siehe Kap. 5.4), deswegen hat diese Konfiguration eine etwas kleinere Energielücke und ist 0.1 eV energetisch günstiger als eine teilpassivierte ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H^O-Bedeckung. Darüber hinaus entsteht eine Schiefelage zwischen den Oberflächenatomen. Die an der Oberfläche liegende Zn-Atome sind in das Innere der Schicht verschoben und die O-Atome bleiben darüber. Dies ist durch die Hybridisierungs- und Ladungstransfereffekte verursacht [88].

Die Koordinationszahl der Oberflächenatome ist von vierfach auf dreifach reduziert. Dadurch entsteht eine besetzte dangling bond an den O-Oberflächenatomen und eine leere dangling bond an den Zn-Oberflächenatomen. Dabei könnten zwei Extremfälle entstehen: Bei einem Stoff, bei dem die kovalente Bindung dominiert, rehybridisiert das Kation von sp^3 nach sp^2 und verschiebt sich in die Nähe der Ebene, die von drei benachbarten Anionen gebildet wird. Der Oberflächen-Anion bleibt darüber und formt die p -ähnliche Bindung zu seinen Nachbarn. Als Ergebnis entsteht eine starke Schiefelage des an der Oberfläche liegenden Anion-Kation-Dimers mit einem großen Neigungswinkel von bis zu 30° und mit einer nahezu unveränderten Bindungslänge. In einem Festkörper mit einer dominanten ionischen Bindung überwiegt der elektrostatische Effekt über dem Hybridisierungseffekt. Die Beiden Oberflächenatome, Anion und Kation, verschieben sich in das Innere, um bessere Abschirmung zu erreichen. Der Neigungswinkel ist dabei sehr klein aber die Bindungslänge kann dabei sehr stark reduziert werden. Deswegen kann aus der Oberflächengeometrie die chemische Bindungsart einer Verbindung bestimmt werden.

Unsere Ergebnisse (in Übereinstimmung mit der Ref. [87]) der obigen zwei Parameter, des Neigungswinkels von ca. 10° und der Zn-O-Bindungslängenverkürzung von 8%, bestätigen, dass die chemische Bindung in ZnO stark ionisch mit einem kovalenten Beitrag ist (siehe auch Anhang A.1.1).

Abbildung 6.4 zeigt den Wasserstoffanteil durch die Größe der kreisförmigen ro-

	Bedeckung			
	ZnO(10 $\bar{1}$ 0)	ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H ^O	ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H ^{Zn}	ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H
E _{gap}	0.8	metallisch	metallisch	1.2
E ^{des}	0.49	0.59	2.20	0.00

Tabelle 6.1: Energielücke bzw. E_{HOMO-LUMO} von Nanopartikel mit H^{frac}- bzw. H^{nat}-Passivierung und die Position des Kohn-Sham-Defektniveaus über HOMO-Niveau in der Energielücke

ten Symbole¹ in der Bandstruktur (siehe Anhang C). Auffallend ist, dass bei der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H-Bedeckung die Wasserstoffzustände am VBM liegen, was genau dem Verhalten der mit H^{nat} passivierten Nanopartikel entspricht (siehe Kap. 5). Außerdem ist bei der Bandstruktur der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H^O-Bedeckung (siehe Abb. 6.4b) der Anteil von dem ungesättigten Zn durch blaue Kreissymbole analog wie bei Wasserstoff gezeigt. Sie verdeutlichen, dass die metallischen Zustände in der Energielücke hauptsächlich durch Zink-4s-Zustände an der Oberfläche induziert sind. Diese zusätzliche Oberflächenzustände verursachen eine Bandverbiegung (engl. *band bending*) [89, 84], sodass das Fermi-Niveau die Zn-Zustände schneidet. Diese Zn-Zustände sind also teilgefüllt, wodurch die Oberfläche metallisch wird. Die Stärke der Bandverbiegung hängt direkt mit der Größe der Bandlücke zusammen [90].

6.2.1 Alternative Bedeckung der nicht polaren ZnO-Oberfläche

Außer den oben besprochenen Bedeckungen wurde auch eine andere Art die nicht polare (10 $\bar{1}$ 0)-Schichtoberfläche zu bedecken untersucht. Es handelt sich dabei um eine (2×1)-Adsorbatenschicht, bei der jedes zweite Zn- und O-Atom mit Wasserstoff abgesättigt wurde. Eine Seiten- und Draufsicht ist in der Abbildung 6.5 zu sehen. Diese Bedeckung wird im Folgenden als ZnO(10 $\bar{1}$ 0)- $\frac{1}{2}$ H^O $\frac{1}{2}$ H^{Zn} bezeichnet. Die atomare Struktur dieser Oberfläche ist eine Mischung der (10 $\bar{1}$ 0)-2H- und (10 $\bar{1}$ 0)-Bedeckungen. Die mit H abgesättigten Zn-Atome haben eine Auslenkung weg von der Oberfläche des ursprünglichen Gitterplatzes, wie auch bei

¹ Das Erscheinen der dicken roten Linie in einigen Bereichen ist durch den geringen Abstand der Symbole verursacht

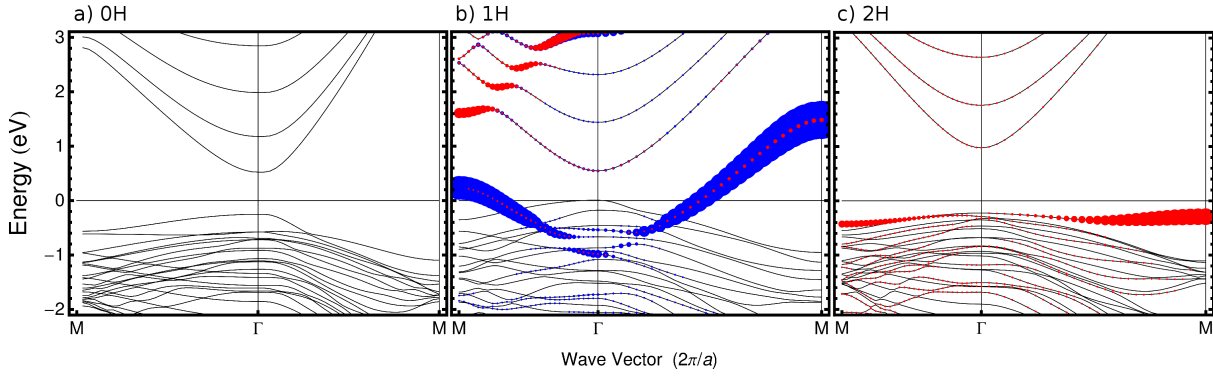


Abbildung 6.4: Elektronische Bandstruktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-}2\text{H}$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ Schichten. Die Fermienergie ist als Nullpunktsenergie gesetzt. Der Wasserstoff- bzw. Zinkanteil ist durch rote bzw. blaue Kreissymbole in der Bandstruktur gezeigt. Die Dicke der Symbole ist dabei proportional zu dem jeweiligen Atomenanteil.

der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-}2\text{H}$ Oberfläche, da die Koordinationszahl der Zn-Atome in diesem Fall nicht reduziert wird. Die nackten Zn-Atome verschieben sich dagegen in das Innere der Schicht, wie im Kapitelabschnitt 6.2 beschrieben. Die elektronische Struktur zeigt ebenfalls einen Mischcharakter aus den ursprünglichen Bedeckungen. Die Energielücke ist ca. 1.0 eV und ist der Mittelwert der $(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ - und $(10\bar{1}0)\text{-}2\text{H}$ -Strukturen.

Interessant ist die Desorptionsenergie der Wasserstoffatome bei der $(10\bar{1}0)\text{-}\frac{1}{2}\text{H}^{\text{O}}$ $\frac{1}{2}\text{H}^{\text{Zn}}$ -Bedeckung. Es beträgt 0.34 eV pro Wasserstoffatom. Diese Oberflächenbedeckung ist somit energetisch stabiler als die nackte und teilpassivierte Bedeckung (siehe Tab.6.1). Und dieses Ergebnis geht über die in Ref.[81] dargestellten Resultate hinaus. Dort wurde nur die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ -Bedeckung als einzige und stabilste teilpassivierte Bedeckung behandelt. Es stellt sich die Frage, warum die nach meinen Berechnungen stabile (2×1) -Bedeckung in Experimenten von Ref.[81] nicht beobachtet bzw. offenbar nicht gebildet wurde. Die Gründe könnten die spezifische experimentelle Adsorptions-Kinetik der Reaktion sein.

Die komplett passivierte $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-}2\text{H}$ -Bedeckung ist die stabilste nicht polare Oberflächenbedeckung. Bei den teil-/nicht passivierten Oberflächen ist die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-}\frac{1}{2}\text{H}^{\text{O}}$ $\frac{1}{2}\text{H}^{\text{Zn}}$ -Bedeckung die stabilere.

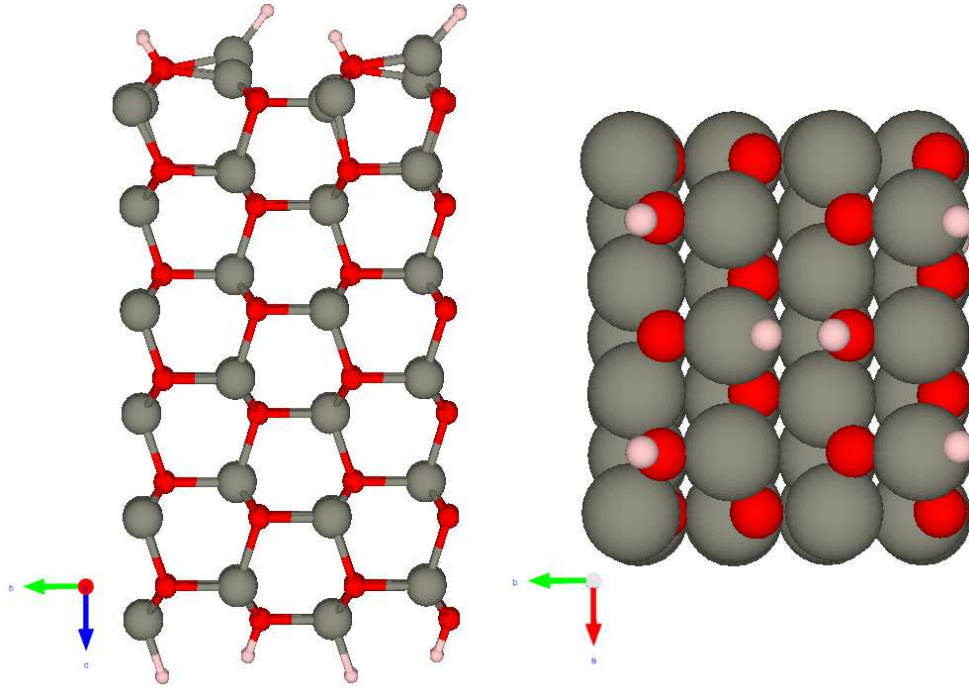


Abbildung 6.5: Atomare Struktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)-\frac{1}{2}\text{H}^{\text{O}} \frac{1}{2}\text{H}^{\text{Zn}}$ Schicht

6.3 Eigenschaften des N_{O} -Defekts bei den ZnO-Schichten

In diesem Abschnitt wird der N_{O} -Defekt in der ZnO-Schicht mit unterschiedlicher Bedeckung untersucht. Dabei wurden die Schichten mit den $\text{ZnO}(10\bar{1}0)-2\text{H}$ -, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)-\text{H}^{\text{O}}$ -, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)-\frac{1}{2}\text{H}^{\text{O}} \frac{1}{2}\text{H}^{\text{Zn}}$ - und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Bedeckungen mit Stickstoff in drei unterschiedlichen Positionen an dem Sauerstoffplatz wie in der Abbildung 6.6 gezeigt dotiert, dabei wird das N-Atom jeweils in verschiedener Tiefe unter der Oberfläche eingebaut. Die entsprechenden N_{O} -Formationsenergien sowie H-Desorptionsenergien berechnet mit dem PBE-Funktional und HSE-Funktional sind in der Tabelle 6.2 und 6.3 aufgelistet.

Bei allen Bedeckungsarten sinkt die N_{O} -Formationsenergie mit der Tiefe des Einbauplatzes. Dies beobachtet man bei beiden Funktionalen (PBE und HSE). Während jedoch bei der $(10\bar{1}0)$ -, $(10\bar{1}0)-\frac{1}{2}\text{H}^{\text{O}} \frac{1}{2}\text{H}^{\text{Zn}}$ - und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)-2\text{H}$ -Bedeckung die Energie nur wenig ansteigt, ist der Anstieg bei der $(10\bar{1}0)-\text{H}^{\text{O}}$ -Bedeckung mehr als 1 eV: von 2.21 eV/2.14 eV in der 1. Lage auf 3.47 eV/3.42 eV in der 3. Lage mit PBE/HSE-Funktional. Dies ist durch den Ladungstransfer von den ungesättigten Zn-Atomen mit Elektronenüberschuss zu dem N_{O} -Defekt, der bekanntlich ein Elektron weniger als ein O-Atom hat, verursacht. Dieses Verhalten

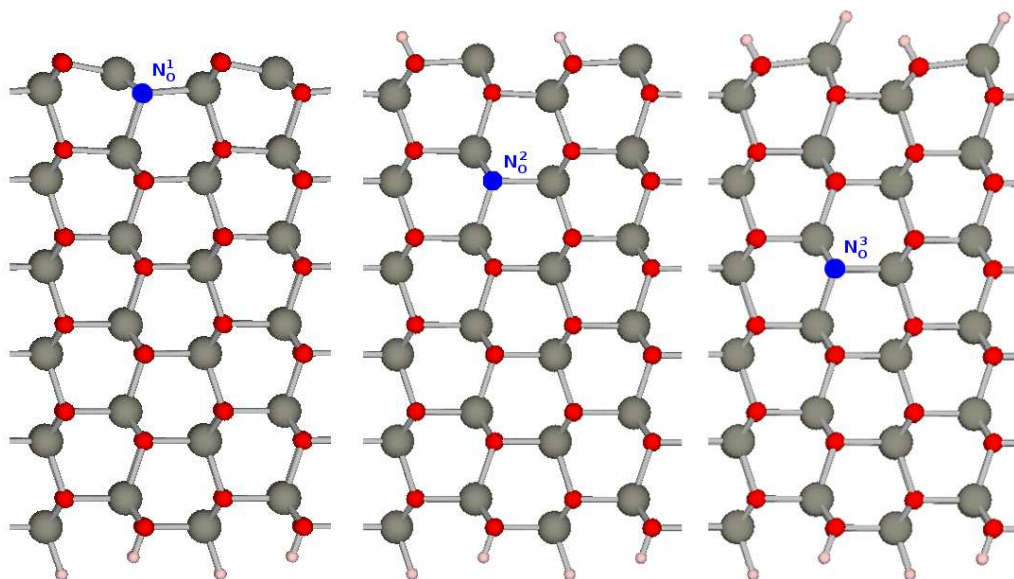


Abbildung 6.6: Atomare Struktur von $ZnO(10\bar{1}0)$ -2H, $ZnO(10\bar{1}0)$ -H^O und $ZnO(10\bar{1}0)$ Schichten

der Formationsenergieabnahme ist uns schon von den Nanopartikeln aus dem Kapitel 5 bekannt. Obwohl die HSE-Formationsenergien generell höher als die PBE-Formationsenergien sind (siehe Kap.4 und 5), ergibt sich ein N_O -Defekt bei der $ZnO(10\bar{1}0)$ -H^O-Bedeckung berechnet mit HSE als besonders günstig, da bei der größeren Bandlücke die stärkere Bandverbiegung der Zn-Zustände (siehe Abschnitt 6.2) durch den N-Defekt rückgängig gemacht wird.

Die Desorptionsenergie von undotierten Schichten wurde schon in vorherigen Kapiteln angesprochen und ist in der Tabelle 6.2 und 6.3 zum Vergleich angegeben. Dabei ist die komplett bedeckte Oberfläche die energetisch günstigste und die teilpassivierte $(10\bar{1}0)$ -H^O-Bedeckung die ungünstigste sowohl in PBE- als auch in HSE-Rechnungen. Man beobachtet das gleiche Verhalten wie bei der Formationsenergie, die Desorptionsenergie steigt ebenfalls mit der Lage des N_O -Defekts an. Ausnahme bilden nur die HSE-Desorptionsenergien bei der Schicht mit der $ZnO(10\bar{1}0)$ -Bedeckung. Hier ist die Energie nahezu konstant. Der Grund dafür ist die nicht für HSE-Funktional optimierte Geometrie. Die Schichten mit der komplett mit Wasserstoff bedeckten Oberfläche und komplett unbedeckten Oberfläche weisen starke Verschiebungen und Abweichungen in der oberen Lage (siehe z.B. Abb.6.6) auf und das hier auftretende abweichende Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Zn-O-Bindungslängen von verschiedenen Funk-

tionalen unterschiedlich beschrieben werden (siehe Kap. 4).

Bedeckung	E^f			E^{des}			
	N_O^1	N_O^2	N_O^3	-	N_O^1	N_O^2	N_O^3
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)	4.22	4.51	4.57	2.95	2.73	2.88	2.94
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H ^O	2.21	2.96	3.47	3.52	1.29	1.90	2.40
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)- $\frac{1}{2}$ H ^O $\frac{1}{2}$ H ^{Zn}	4.23	4.50	4.57	2.06	1.85	1.99	2.05
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H	4.45	4.58	4.59	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabelle 6.2: Formations- und Desorptionsenergie berechnet mit PBE Funktional für die Schichten mit den unterschiedlichen Bedeckungen und N_O-Defekt in der 1., 2. und 3. Bilage

Bedeckung	E^f			E^{des}			
	N_O^1	N_O^2	N_O^3	-	N_O^1	N_O^2	N_O^3
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)	4.98	5.29	5.33	3.00	3.19	3.11	3.12
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-H ^O	2.14	2.97	3.42	3.64	1.99	2.43	2.86
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)- $\frac{1}{2}$ H ^O $\frac{1}{2}$ H ^{Zn}	4.60	5.09	5.16	2.29	4.05	4.54	4.62
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-2H	4.77	5.16	5.19	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabelle 6.3: Formations- und Desorptionsenergie berechnet mit HSE25 Funktional für die Schichten mit den unterschiedlichen Bedeckungen und N_O-Defekt in der 1., 2. und 3. Bilage

Um einen Vergleich mit Nanopartikeln zu ziehen, wurde die komplett mit Wasserstoff bedeckte Schicht mit nur **einer** fehlenden Bindung am Zink (Zn-db) präpariert. Die entsprechenden Formations- und Desorptionsenergien berechnet mit PBE- und HSE-Funktionalen sind in der Tabelle 6.4 dargestellt.

Als Erstes ist zu erwähnen, dass auch in diesem Fall, wie bei der halbbedeck-

Funktional	E^f			E^{des}			
	N_O^1	N_O^2	N_O^3	-	N_O^1	N_O^2	N_O^3
PBE	3.13	3.27	3.45	0.30	-0.82	-0.82	-0.83
HSE	2.00	2.15	2.44	0.63	-1.16	-1.40	-1.13

Tabelle 6.4: Formations- und Desorptionsenergie berechnet mit PBE und HSE Funktionalen für die Zn₇₂N_O₇₁H₁₁-Schicht (mit einem fehlenden H an Zn, also Zn-db) mit N_O-Defekt in der 1.,2. und 3. Bilage

ten Oberfläche, die Formationsenergieabnahme des N_O-Defekts beobachtet wird,

allerdings nicht so stark ist wie bei der Schicht mit der $(10\bar{1}0)$ - H^O -Bedeckung. Außerdem zeigt sich die HSE-Formationsenergie besonders günstig im Vergleich zu der von PBE. Der Energiegewinn durch die Kompensation von einem Überschusselektron am Zn und einem N_O -Defekt erscheint stabiler und stärker als bei sechs Überschusselektronen und einem N_O -Defekt, da bei einem fehlenden H-Atom die Bandverbiegung komplett durch den N_O -Defekt vermieden wird.

In der Abbildung 6.7 ist das lokale Potential der $Zn_{72}O_{72}H_{11}$ - und $Zn_{72}NO_{71}H_{11}$ -Schicht ohne und mit N_O -Defekt in der 1. Lage in der z -Richtung dargestellt.

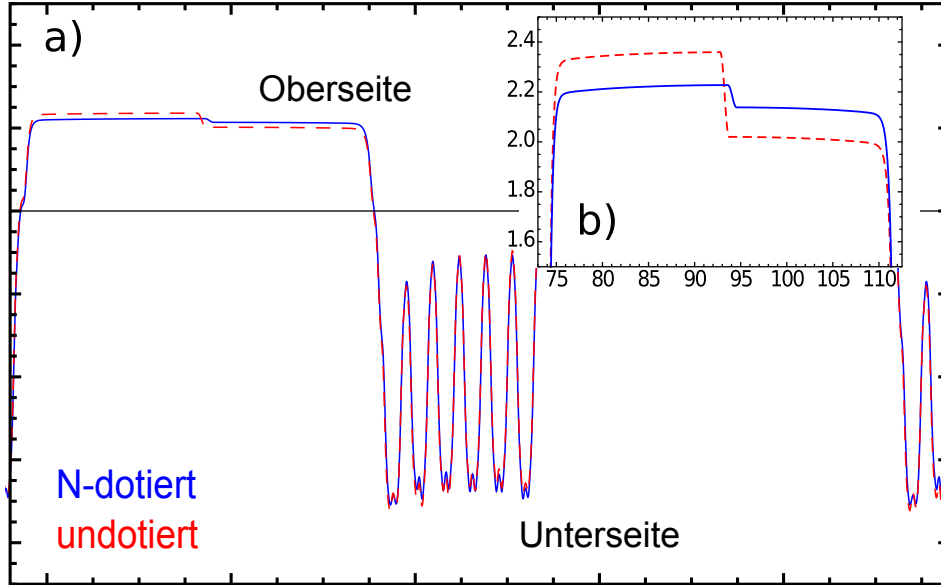


Abbildung 6.7: Das lokale Potential (HSE) der $Zn_{72}O_{72}H_{11}$ - und $Zn_{72}NO_{71}H_{11}$ -Schicht (mit einem fehlenden H an Zn, also Zn-db) ohne und mit N_O -Defekt in der 1. Lage

In der z -Region zwischen ca. 55 Å und ca. 75 Å erkennt man sechs Tiefs, die der Anzahl der Bilagen in den Schichten entsprechen. In den Regionen bei ca. 15-55 Å und 75-115 Å ist der Vakuumbereich als Trennung zwischen den periodisch angeordneten Schichten zu sehen. In diesem Vakuumbereich ist ein Sprung des Potentials an der Schichtzellengrenze bei der undotierten $Zn_{72}O_{72}H_{11}$ -Schicht erkennbar, während bei einer dotierten $Zn_{72}NO_{71}H_{11}$ -Schicht dieser Sprung nur minimal ausfällt. Dies ist das Ergebnis der am Anfang dieses Kapitels erwähnten Dipol-Korrektur. Der nahezu fehlender Sprung der dotierten Schicht entspricht

der gegenseitigen Kompensation der N_O - und Zn-db-Defekte. Die Abbildung 6.7 dient zur qualitativen Veranschaulichung dieser Kompensation. Der Vergleich der Korrekturen von den PBE- und HSE-Funktionalen, zeigt dass bei einer undotierten Schicht die Korrekturen zwar absolut gesehen sehr klein ausfallen, aber die HSE-Korrektur doppelt so groß ist, wie die von PBE.

Darüber hinaus ist die H-Desorptionsenergie der dotierten Schicht mit einem Zn-db ähnlich wie bei Nanopartikeln negativ, wobei die undotierte Schicht positive Desorptionsenergie besitzt. Dies entspricht dem Stabilitätswechsel der Nanopartikel mit unterschiedlicher Konfiguration (siehe Kap.5.4).

Der Einbau des Stickstoffs ist auch bei der Schicht mit einem Zn-db am günstigsten, wobei beim N_O -Defekt lokal eine negative Ladung gebildet wird.

KAPITEL 7

Aluminium- und Bor-Dotierung von ZnO-Festkörpern

Wie bereits in der Einleitung (siehe Kap.1) erwähnt, besteht auch ein großes Interesse am n-dotierten ZnO. Die gute optische Durchlässigkeit (mehr als 80%) sorgt für ein breites Anwendungsfeld, z.B. als Frontschicht bei Solar- und Leuchtdioden. Das ZnO mit n-Leitfähigkeit kann vor allem die kostengünstige Alternative zum Indiumzinnoxid (ITO) sein. Meistens besitzen die ZnO-Proben schon n-Leitfähigkeit (siehe Kap.1.1.1), dennoch möchte man auch hier eine genaue Voraussage für das Dotieren des ZnO-Festkörpers treffen. In diesem Kapitel werden die Elemente aus der Gruppe III (Al, B) als mögliche Kandidaten für das n-Dotieren diskutiert, weil diese experimentellen Voraussagen nach einen flachen Donor in ZnO bilden. Mir sind jedoch nur Experimente an Al-dotierten ZnO-Proben[91, 92] bekannt. Das Dotieren mit Bor kann ähnliche Ergebnisse liefern, deswegen werden diese zwei Dotieratome in nachfolgenden Kapiteln verglichen. Man wird auch die Untersuchungen der Defekt-Formationsenergie sowie des Umladungsniveaus machen, und wie in Kapitel 4 besteht erwartungsgemäß eine Methodenproblematik in der Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von ZnO. Darüber hinaus wird die effektive Elektronenmasse studiert, um die Leitfähigkeit eines bestimmten Defekts zu vergleichen.

Die Rechnungen an ZnO-Festkörpern wurden wie auch in vorherigen Kapiteln mit dem Programm VASP (siehe Kap.2.7.1) durchgeführt. Die Cutoff-Energie ist 300 eV bei den HSE-Rechnungen bzw. 400 eV bei den PBE- und NLEP-Rechnungen. Die Bezeichnung HSE40 steht für die HSE-Funktionale mit 36%-Anteil an der exakten Fock-Wechselwirkung. Es wird hier HSE40 verwendet, da es sehr wichtig ist (mehr dazu in nachfolgenden Unterkapiteln), die Energielücke

möglichst groß bzw. nah am experimentellen Wert zu haben. Wenn nichts anderes vermerkt ist, sind die Ergebnisse für eine Zelle der Größe von $3 \times 3 \times 2$ -ZnO-Elementarzellen dargestellt, dabei ist das Monkhorst-Pack \mathbf{k} -Gitter: $2 \times 2 \times 2$.

7.1 Aluminium- und Bordefekte in ZnO

Wie bereits erwähnt wurden schon Erfolge durch den Einbau von Al-Defekten in ZnO erreicht. Ähnlich wie in Kapitel 4 wurden die Formationsenergien der möglichen Konfigurationen verglichen, um zu erfahren, welchen Platz der Defekt im ZnO-Gitter annimmt. In der Abb. 7.1 sind die Ergebnisse als Funktion des chemischen Potentials des Sauerstoffs zu sehen. Wie aus den Experimenten zu erwarten war, sind substitutionelles Al und auch B am Zinkplatz bevorzugte Defekte sowohl bei sauerstoff- als auch zinkreichen Bedingungen. Deswegen werden weiterhin nur

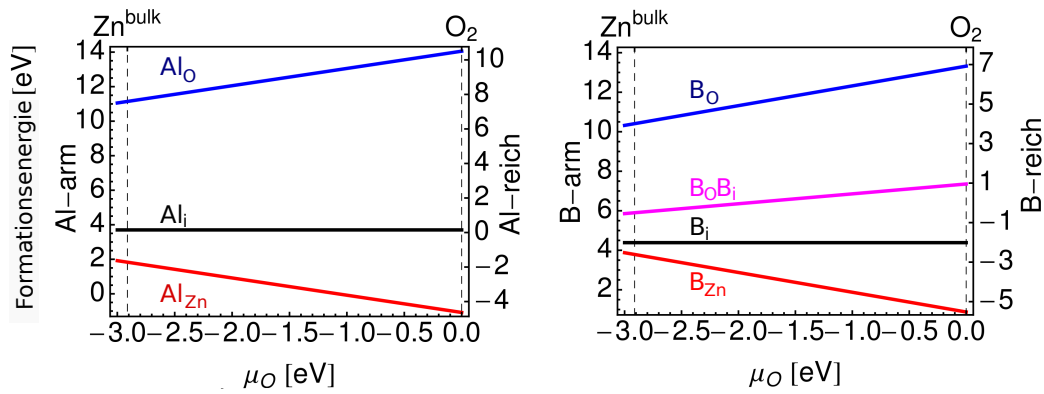


Abbildung 7.1: Formationsenergie von Al_i -, Al_{Zn} -, Al_O -Defekten, sowie von B_i -, B_{Zn} -, B_O -, und $\text{B}_\text{O}\text{B}_i$ -Defekten unter Verwendung von PBE-Funktional als Funktion von dem chemischen Potential des Sauerstoffs

die Al_{Zn} und B_{Zn} Defekte untersucht.

Wenn man die Formationsenergien der beiden Defekte vergleicht, so stellt man fest, dass bei Al-, bzw. B-reichen Bedingungen die Formationsenergie des Al_{Zn} -Defekts etwa 2 eV günstiger ist als beim B_{Zn} -Defekt. Hierbei wurden die chemischen Potentiale für Al aus fcc - und für B aus der rhomboedrischen Kristallstruktur abgeleitet. Bei Al-, bzw. B-armen Bedingungen, also wenn die chemischen Potentiale von atomarem Al und B abgeleitet sind, ist der B_{Zn} -Defekt dagegen etwa 1 eV günstiger als der Al_{Zn} -Defekt, wobei beide Formationsenergien exo-

therm sind. Dies ist durch die sehr stabile rhomboedrische B-Kristallstruktur zu erklären.

7.1.1 Formationsenergie der Al_{Zn} und B_{Zn} Defekte

Die Formationsenergie der Defekte wird mit Hilfe der Formel 7.1 (siehe auch Kap. 3.1) berechnet:

$$E_q^f = E_{\text{ZnO}:(\text{Al},\text{B})_{\text{Zn}}}^{\text{bulk}} - E_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{Zn}} - \mu_{(\text{Al},\text{B})} - q(E_V + E_F), \quad (7.1)$$

dabei ist $\mu_{(\text{Al},\text{B})}$ das chemische Potential für das hinzugefügte Al- oder B-Atom abgeleitet für Al aus f_{cc} - und für B aus der rhomboedrischen Kristallstruktur bei Al- und B-armen und aus dem atomaren Al und B bei Al- und B-reichen Bedingungen; $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{O}}$ das chemische Potential für das entfernte Zn-Atom aus der Zelle. Die Formel 7.1 enthält keinen Korrekturterm wie im Kapitel 4, da die Defektniveaus von Al und B über der Leitungsbandkante liegen. Dies ist aus den Umladungsniveaus ersichtlich, die in der Tabelle 7.1 gezeigt sind. Die Defektzustände wechselwirken stark mit den ZnO-Festkörperzuständen und sind sehr stark räumlich ausgedehnt, deswegen kann man auch keine elektrostatische Korrektur anwenden.

Die Formationsenergien (siehe Tab. 7.1) variieren methodenabhängig um ca. 2

Methode	V_{cell} (\AA^3)	E_g (eV)	E_0^f (eV)		$\epsilon(0/-)$ (eV)		$\epsilon(+/0)/E_g$	
			Al_{Zn}	B_{Zn}	Al_{Zn}	B_{Zn}	Al_{Zn}	B_{Zn}
PBE	48.27	0.77	-6.28	-4.05	1.61	1.56	2.09	2.02
HSE40	46.53	3.37	-7.58	-5.30	4.18	3.84	1.24	1.14
NLEP	43.49	3.30	-7.98	-6.31	3.5	3.39	1.06	1.03
Exp.	47.61	3.44	n.a.	n.a.	none ^d	n.a.	>1	n.a.

^dRef. [93, 92] kein Umladungsniveau beobachtet

Tabelle 7.1: Geometrische Eigenschaften (Volumen der Elementarzelle V_{cell} , Energielücke E_g) von ZnO, Formationsenergie der neutralen Al_{Zn} und B_{Zn} Defekte und Umladungsniveau $\epsilon(0/-)$ berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die Formationsenergie ist berechnet mit sauerstoffreichen Bedingungen, wie im Text beschrieben (siehe Kap. 3).

n.a. bedeutet nicht verfügbar.

eV, wobei PBE die höchsten und NLEP die niedrigsten absoluten Werte liefern. Jedoch sind alle Formationsenergien endotherm und deswegen unterscheiden sie

sich qualitativ nicht.

7.1.2 Umladungsniveaus der Al_{Zn} und B_{Zn} Defekte

Die Umladungsniveaus von PBE unterscheiden sich ähnlich wie im Kap.4 aufgrund der zu kleinen Energielücke stark von den NLEP- und HSE-Umladungsniveaus. Das Umladungsniveau liegt bei PBE für Al und B bei über 1.5 eV, wobei die Energielücke nur 0.77 eV ist. Das Verhältnis zur Energielücke von über 2 macht deutlich, dass die Umladungsniveaus deutlich über der Leitungsbandkante liegen sollten. In diesem Fall und auch bei NLEP- und HSE-Umladungsniveaus, wenn die Umladungsniveaus nur knapp im Leitungsband liegen, darf man nicht von einem Umladungsniveau sprechen, denn dieses kann nur innerhalb der Energielücke liegen, da es von der Fermienergie abhängig ist.

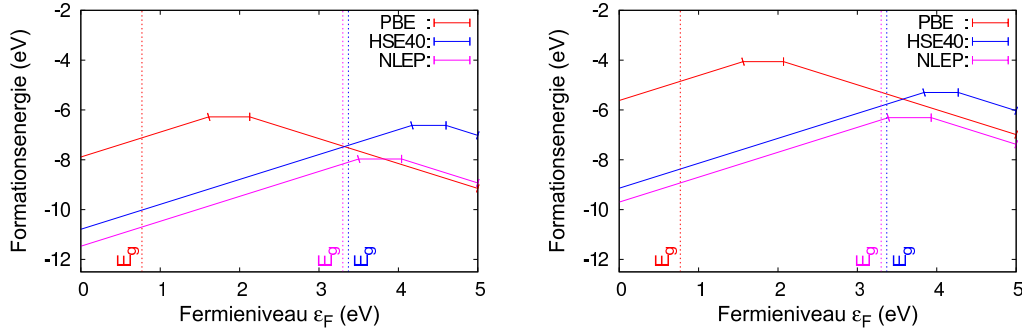


Abbildung 7.2: Umladungsniveaus von Al_{Zn} und B_{Zn} berechnet mit unterschiedlichen Funktionalen. Die entsprechenden Energielücken sind durch vertikale Linien gekennzeichnet

Die Umladungsniveaus sind in der Abbildung 7.2 grafisch dargestellt, dabei ist die entsprechende Energielücke durch eine vertikale punktierte Linie gekennzeichnet. Die Übergänge liegen außerhalb der Bandlücke, was zufolge hat, dass der Al^+ -Zustand immer stabil ist. Experimentell ist dies z.B. durch *positron annihilation spectroscopy* [93] bestätigt. Außerdem bekommen Saniz *et al.* [94] mit den Hybridfunktionalrechnungen sehr ähnliche Ergebnisse für Umladungsniveaus des Al_{Zn} -Defekts, sodass die oben vorgestellten Ergebnisse bestätigt werden.

Die Formationsenergie des +1 geladenen Zustandes der Al_{Zn} - und B_{Zn} -Defekte ist die energetisch günstigste, was zu einer n-Leitfähigkeit des dotiertes ZnO führen sollte.

7.2 Elektronische Bandstruktur von ZnO

Die Bandstruktur (siehe auch Anhang D) der 1x1x1-ZnO-Festkörperzelle ist in der Abbildung 7.3 dargestellt. Da bei der Berechnung der Dotierung eine 3x3x2 große Zelle benutzt wurde, ist es sinnvoll, eine gefaltete Bandstruktur der entsprechenden 3x3x2-Zelle zu zeigen (siehe Abb. 7.4), um sie später besser mit der dotierten Bandstruktur vergleichen zu können. Aus den Bandstrukturdarstellun-

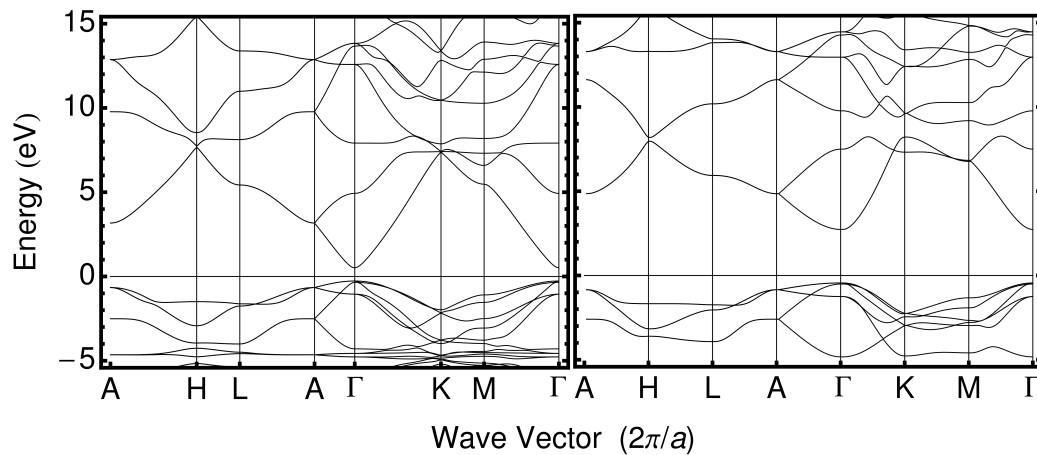


Abbildung 7.3: Elektronische Bandstruktur der 1x1x1-Zelle von ZnO berechnet mit PBE(links) und NLEP(rechts)

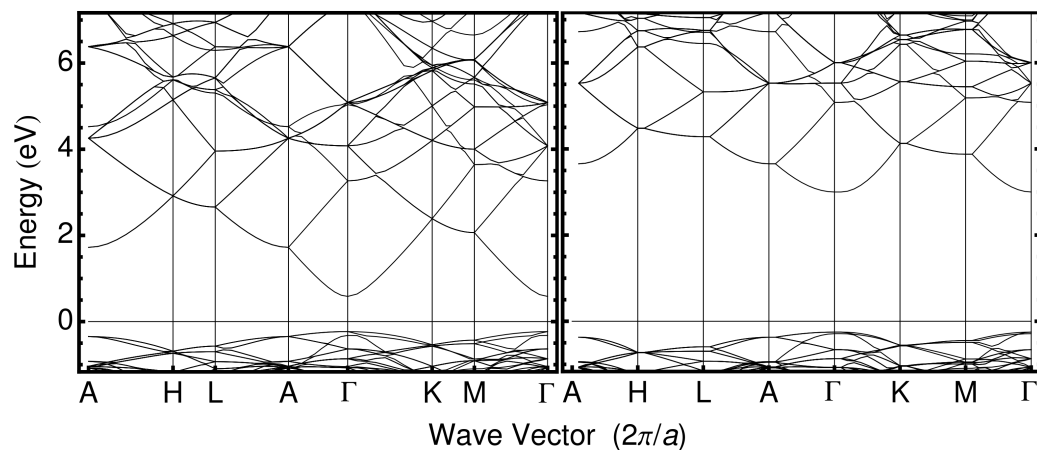


Abbildung 7.4: Elektronische Bandstruktur der 3x3x2-Zelle von ZnO berechnet mit PBE(links) und NLEP(rechts)

gen kann man sehen, dass ZnO bekannterweise ein direkter Halbleiter ist. Es hat eine Bandlücke von ca. 0.8 eV im PBE und 3.30 eV im NLEP (siehe auch Kap. 4). Die Valenzbandkante wird von O-2p-Zuständen gebildet und die Leitungsband-

kante von Zn-4s-Zuständen. Es wurde hier nur die Bandstruktur, berechnet mit PBE und NLEP dargestellt, da die HSE-Bandstruktur nur sehr zeitaufwendig zu berechnen ist. Aber wie man in den vorherigen Kapiteln gesehen hat, liefert das NLEP-Funktional sehr ähnliche Ergebnisse bei Umladungsniveaus und Formationsenergien, deswegen kann man sich auf die Analyse der vorhandenen Daten konzentrieren.

7.2.1 Elektronische Bandstruktur von Al-, B-dotiertem ZnO

In der Abbildung 7.5 ist eine Bandstruktur von Al-, B-dotiertem ZnO dargestellt. Die Position des Fermi-Niveaus weist daraufhin, dass es sich um eine n-Dotierung in beiden Fällen handelt. Denn die besetzten Bänder befinden sich unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Al- bzw. B-Anteile an der Bandstruktur sind mit roten Kreissymbole gekennzeichnet (siehe Anhang C), dabei ist die Punktgröße proportional zum Al-, B-Anteil. Man erkennt deutlich, dass sowohl der Al- als auch B-Zustand sehr verbreitert im Leitungsband liegen, was wiederum das Ergebnis aus dem vorherigen Kapitel stützt, dass Al^+ und B^+ stabile Konfigurationen sind. Die Verteilung der Zustände ist bei beiden Dotierungen ähnlich gleichmäßig.

Die Unterschiede zur undotierten Bandstruktur zeigen sich in der Aufspaltung der Bänder z.B. entlang der Kanten der Brillouinzone $H - L$ oder $K - M$. Dies geschieht sowohl aufgrund der Aufhebung der Entartung der entsprechenden Zustände, die durch Wechselwirkung zwischen den Defekt-Bildladungen verursacht wurde als auch durch die Symmetriebrechung, die durch leichte Al-, oder B-Verschiebung von dem ursprünglichen Zn-Platz kommt.

7.2.2 Effektive Masse von Al-, B-dotiertem ZnO

Die effektive Masse der Elektronen wurde aus der Bandstruktur von un-/dotiertem ZnO wie im Kap. D.0.3 beschrieben abgeleitet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Tabelle 7.2 dargestellt.

Die effektive Masse abgeleitet aus der PBE-Bandstruktur für undotiertes und Al-, B-dotiertes ZnO liegt ca. bei 0.23-0.24 m_e , wobei man bei den dotierten Strukturen leicht größere Werte bekommt. Als Referenz ist die Arbeit von Oshikiri *et al.* [95] zu erwähnen, die sowohl theoretisch (ab-initio DFT mit LDA-Funktional) als auch experimentell (Zyklotronresonanz-Messungen) eine effektive Elektronenmas-

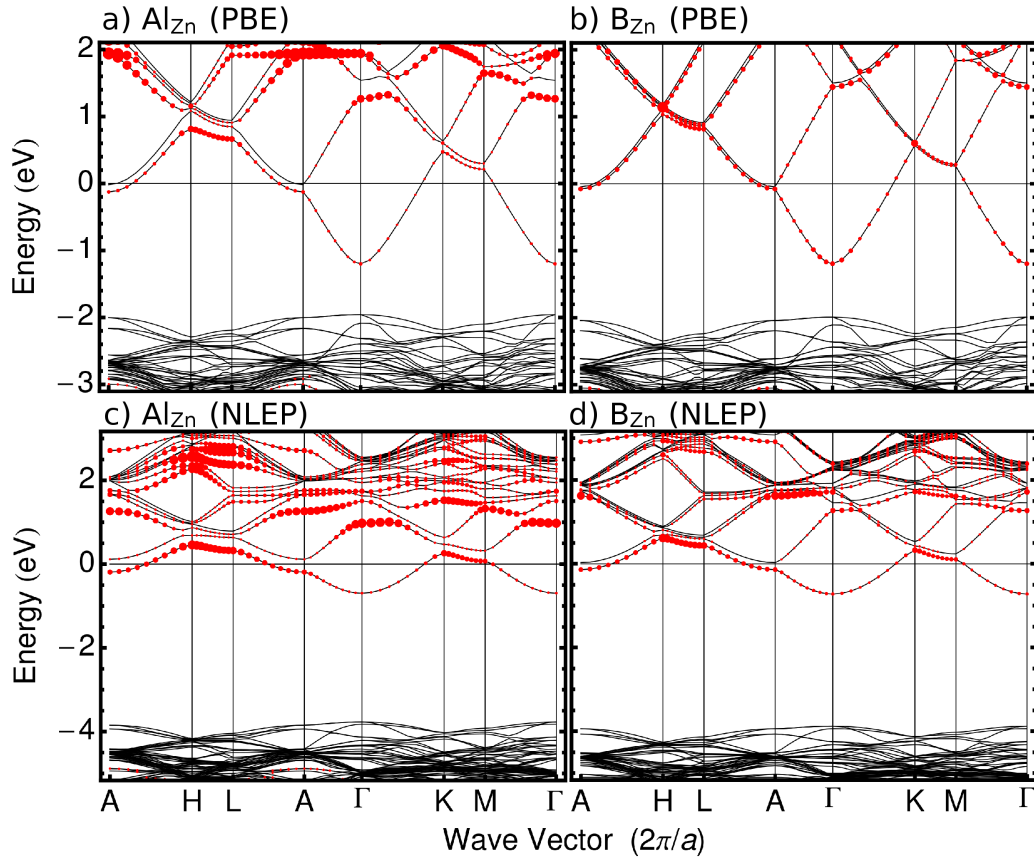


Abbildung 7.5: Elektronische Bandstruktur der $3 \times 3 \times 2$ -Zelle von von Al-, B-dotiertem ZnO berechnet mit PBE (oben) und NLEP (unten), dabei ist Al-dotiertes ZnO links und B-dotiertes ZnO rechts dargestellt. Die Al- bzw. B-Anteile an Bandstruktur sind mit roten Punkten dargestellt, die Punktgröße ist proportional zum Al-, bzw. B-Anteil. Der Energienullpunkt ist auf die Fermienergie gesetzt.

se des n-leitenden ZnO von ca. $0.23 m_e$ liefert, was gut mit den Ergebnissen aus der Tabelle 7.2 übereinstimmt. Das NLEP-Funktional liefert dagegen Ergebnisse, die 3-mal so hoch sind wie die von PBE. Dies hängt damit zusammen, dass die Bandkrümmung sich deutlich von der in PBE unterscheidet, da bei NLEP auch die Zn-4s-Orbitale verschoben worden sind (siehe Kap. 4). Durch den visuellen Vergleich der HSE-Bandstruktur [78] kann man leicht erkennen, dass das entsprechende Band ähnlich dem PBE-Band aus der Abb. 7.4 aussieht. Somit sind die effektiven Massen abgeleitet aus den NLEP-Strukturen unbrauchbar.

	ZnO	ZnO:Al _{Zn}	ZnO:B _{Zn}
PBE	0.231	0.236	0.234
NLEP	0.655	0.642	0.671

Tabelle 7.2: Effektive Masse abgeleitet aus der Bandstruktur von ZnO und mit B- bzw. Al-dotiertem ZnO

Zusammenfassend stellt man fest, dass angesichts der elektronischen Bandstrukturen und effektiven Elektronenmassen die Eigenschaften von Al- und B-dotiertem ZnO sehr ähnlich sind.

KAPITEL 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Dotierung von ZnO-Materialien mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Es wurden verschiedene DFT-Funktionale angewendet, um die Unterschiede und Fehler herauszufinden. Aufgrund des großen Interesses an p-leitendem ZnO-Material und der uneinheitlichen Aussagen in der Forschungsliteratur bezüglich der Möglichkeiten des Erreichens der p-Leitfähigkeit durch die Stickstoffdotierung liegt der Fokus dieser Arbeit auf den Untersuchungen des N-Defekts in ZnO. Darüber hinaus wurde auch die n-Dotierung von dem ZnO-Festkörper untersucht. In diesem Fall wurden die Aluminium- und Bor-Defekte verglichen.

Als Erstes wurde der N_O -Defekt in einem ZnO-Festkörper studiert. Hier wurde festgestellt, dass ein Hybridfunktional mit dem 25%-Anteil der Fock- Wechselwirkung (HSE25) nicht nur Koopmanns Theorem erfüllt, sondern auch die glaubwürdigsten Ergebnisse für die Formationsenergien bei sowohl N-reichen als auch -armen Bedingungen liefert. Der N_O -Defekt ist dabei ein tiefer Akzeptor mit dem Umladungsniveau von über 1 eV.

Weiterhin wurde gezeigt, dass bei ZnO-Nanopartikeln und -Schichten der Stickstoffeinbau durch die Zn-Fehlbindung an der Oberfläche energetisch begünstigt wird. Durch die H-Passivierung entstehen die H-Zustände nahe des HOMO-Niveaus und die Lücke zu dem in der Bandlücke liegenden N_O -Defektzustand geschlossen wird. Die Betrachtung der Elektronenaffinität und Ionisationsenergie der Nanopartikel haben gezeigt, dass der N_O -Defekt auch in den ZnO-Nanopartikeln ein tiefer Akzeptor ist.

Als letztes wurden Al- und B-Defekte in einem ZnO-Festkörper untersucht. Es wurde gezeigt, dass das substitutionelle Aluminium und Bor am Zinkgitterplatz in Übereinstimmung mit dem Experiment die stabilsten Defekte sind. Durch den Vergleich der elektronischen Bandstrukturen und effektiven Elektronenmassen zeigen sich die Eigenschaften von Al- und B-dotiertem ZnO als sehr ähnlich.

KAPITEL 9

Abstract

A big interest currently exists in finding p-type conductivity in ZnO. The literature on this subject being rather controversial whether nitrogen can lead to p-conductivity or not. This study is focused on the N defect in ZnO performing extensive calculations based on density functional theory (DFT) using different functionals. In addition, the n-type conductivity for the case of aluminium and boron defects was also studied. I start with the determination of the most stable lattice site at which the nitrogen impurity can be incorporated in ZnO. The N_O impurity was found the most stable species under the usual growth conditions. This knowledge about the most stable incorporation site provides the justification for the experimentalists' assignment of their observed deep charge transfer level $\epsilon(0/-)$ to the N_O impurity. Therefore, I focus on the N_O impurity in various ZnO structures.

At first, I study N_O impurity in ZnO bulk material. It was found that the hybrid functional with 25% amount of exact Fock exchange (HSE25) fulfills the Koopmann's theorem and gives the most reliable estimates of the formation energy in both N-rich and N-poor limits. The hybrid and NLEP functionals, which reproduce the experimental band gap very well, yield a charge transfer level larger than 1 eV, which points to the deep acceptor level in agreement with experiment.

Next I study ZnO nanoparticles and films. The N_O impurity in this systems compensates the Zn dangling bond which causes the formation energy minimisation. I found that the H induced states close the gap between N_O impurity and the HOMO level. But the study of electron affinity and ionisation energy points to the deep acceptor level too.

Finally the Al and B impurities are studied in ZnO bulk material. I found that substitutional Al and B at the Zn lattice site are the most stable incorporations. Due to the comparison of effective masses and band structure I would say that the properties of Al and B doped ZnO are very similar.

KAPITEL 10

Literaturverzeichnis

- [1] B. A. Frederickson C.J., Koh J.Y., “The neurobiology of zinc in health and disease,” *Nature Reviews Neuroscience*, vol. 6, pp. 449–462, 2005. (Zitiert auf Seiten 1 und 2)
- [2] A. Moezzi, A. M. McDonagh, and M. B. Cortie, “Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 185-186, no. 0, pp. 1 – 22, 2012. (Zitiert auf Seiten 1, 2 und 123)
- [3] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, “Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 9, pp. 1237–1239, 2001. (Zitiert auf Seite 2)
- [4] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009. (Zitiert auf Seite 2)
- [5] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, “Optical Properties of ZnO Nanostructures,” *Small*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944–961, 2006. (Zitiert auf Seite 2)
- [6] C. Klingshirn, “ZnO: Material, Physics and Applications,” *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6, pp. 782–803, 2007. (Zitiert auf Seite 2)
- [7] C. Klingshirn, “ZnO: From basics towards applications,” *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 9, pp. 3027–3073, 2007. (Zitiert auf Seiten 2, 106 und 109)

- [8] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005. (Zitiert auf Seite 2)
- [9] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, “Defects in ZnO,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 7, p. 071101, 2009. (Zitiert auf Seiten 2 und 6)
- [10] C. Wöll, “The chemistry and physics of zinc oxide surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 82, no. 2-3, pp. 55–120, 2007. (Zitiert auf Seite 2)
- [11] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, “Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 10, pp. 1830–1832, 2002. (Zitiert auf Seite 3)
- [12] S. Park, T. Minegishi, D. Oh, H. Lee, T. Taishi, J. Park, M. Jung, J. Chang, I. Im, J. Ha, S. Hong, I. Yonenaga, T. Chikyow, and T. Yao, “High-Quality p-Type ZnO Films Grown by Co-Doping of N and Te on Zn-Face ZnO Substrates,” *Applied Physics Express*, vol. 3, no. 3, p. 031103, 2010. (Zitiert auf Seiten 3 und 129)
- [13] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, T. M. a. S. Makoto Ohtani, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emittingdiode based on ZnO,” *Nature Materials*, vol. 4, pp. 42–46, 2005. (Zitiert auf Seite 3)
- [14] M. C. Tarun, M. Z. Iqbal, and M. D. McCluskey, “Nitrogen is a deep acceptor in ZnO,” *AIP Advances*, vol. 1, no. 2, p. 022105, 2011. (Zitiert auf Seiten 3, 37, 42 und 48)
- [15] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. V. de Walle, “Why nitrogen cannot lead to p-article conductivity in ZnO,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 25, p. 252105, 2009. (Zitiert auf Seiten 4, 37, 47, 48, 109 und 123)
- [16] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. SchÄúpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löfl, and H. Schock, “Texture etched ZnO:Al coated glass

- substrates for silicon based thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1-2, pp. 247 – 253, 1999. (Zitiert auf Seite 4)
- [17] A. Nuruddin and J. Abelson, “Improved transparent conductive oxide/p+/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth,” *Thin Solid Films*, vol. 394, no. 1-2, pp. 48 – 62, 2001. (Zitiert auf Seite 4)
- [18] R. L. Hoffmann, B. J. Norris, and J. F. Wagera, “ZnO-based transparent thin-film transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 733, 2003. (Zitiert auf Seite 4)
- [19] S. E. Harrison, “Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures,” *Phys. Rev.*, vol. 93, pp. 52–62, Jan 1954. (Zitiert auf Seite 4)
- [20] A. R. Hutson, “Hall effect studies of doped zinc oxide single crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 108, pp. 222–230, Oct 1957. (Zitiert auf Seite 4)
- [21] G. P. Mohanty and L. V. Azároff, “Electron Density Distributions in ZnO Crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 35, no. 4, pp. 1268–1270, 1961. (Zitiert auf Seite 4)
- [22] A. Hausmann and B. Utsch, “Sauerstofflücken als Donatoren in Zinkoxid,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 21, no. 3, 1975. (Zitiert auf Seite 4)
- [23] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 165202, Oct 2007. (Zitiert auf Seiten 4, 5, 6, 31, 35 und 36)
- [24] S. Lany and A. Zunger, “Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 045501, Jan 2007. (Zitiert auf Seite 4)
- [25] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Payer, and G. Kresse, “Defect energies in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 245202, 2008. (Zitiert auf Seite 4)

- [26] F. Gallino, C. Di Valentin, G. Pacchioni, M. Chiesa, and E. Giannelo, “Nitrogen impurity states in polycrystalline ZnO. A combined EPR and theoretical study,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 689–697, 2010. (Zitiert auf Seiten 4, 6, 7 und 45)
- [27] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei, and C. H. Park, “Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped *p*-Type Zinc Oxide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 155504, Apr 2004. (Zitiert auf Seite 5)
- [28] F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, “Point defects in ZnO: an approach from first principles,” *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 3, p. 034302, 2011. (Zitiert auf Seite 6)
- [29] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, and G. C. Farlow, “Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085206, Aug 2005. (Zitiert auf Seite 6)
- [30] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D. C. Look, “Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in *n*-Type ZnO,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 205502, Nov 2003. (Zitiert auf Seite 6)
- [31] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 15019–15027, Jun 2000. (Zitiert auf Seite 6)
- [32] A. Janotti and C. G. V. de Walle, “Hydrogen multicentre bonds,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 44–47, 2007. (Zitiert auf Seite 6)
- [33] R. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, USA, 1989. (Zitiert auf Seiten 12, 16 und 18)
- [34] W. Koch and M. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001. (Zitiert auf Seiten 12 und 16)
- [35] R. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. (Zitiert auf Seite 13)

- [36] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. (Zitiert auf Seiten 17, 24 und 25)
- [37] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002. (Zitiert auf Seite 21)
- [38] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, “Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals,” *Computer Physics Communications*, vol. 180, no. 11, pp. 2175–2196, 2009. Cited By (since 1996): 92. (Zitiert auf Seiten 21, 24 und 117)
- [39] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996. (Zitiert auf Seite 21)
- [40] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976. (Zitiert auf Seite 22)
- [41] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, pp. 1045–1097, Oct 1992. (Zitiert auf Seiten 23 und 123)
- [42] J. C. Phillips, “Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential,” *Phys. Rev.*, vol. 112, pp. 685–695, Nov 1958. (Zitiert auf Seite 23)
- [43] V. Heine *Solid State Physics*, vol. 24, p. 1, 1970. (Zitiert auf Seite 23)
- [44] M. L. Cohen, “Pseudopotentials and Total Energy Calculations,” *Physica Scripta*, vol. 1982, no. T1, p. 5, 1982. (Zitiert auf Seite 23)
- [45] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979. (Zitiert auf Seite 24)

- [46] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990. (Zitiert auf Seite 24)
- [47] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem*. Springer Verlag, Berlin and New York, 1990. (Zitiert auf Seite 25)
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. (Zitiert auf Seiten 25 und 39)
- [49] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996. (Zitiert auf Seite 26)
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996. (Zitiert auf Seite 26)
- [51] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981. (Zitiert auf Seite 27)
- [52] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003. (Zitiert auf Seiten 28 und 40)
- [53] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, “Screened hybrid density functionals applied to solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 15, p. 154709, 2006. (Zitiert auf Seite 28)
- [54] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 22, p. 224106, 2006. (Zitiert auf Seite 28)
- [55] S. Nayak, *A treatise on first-principles studies of ZnO as diluted magnetic semiconductor*. PhD thesis, 2012. (Zitiert auf Seiten 28 und 129)

- [56] S. Lany and A. Zunger, “Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of N_O in ZnO ,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 205209, May 2010. (Zitiert auf Seiten 28 und 44)
- [57] F. Schlögl, *Probability and Heat: Fundamentals of Thermostatistics*. Vieweg & Sohn, 1989. (Zitiert auf Seite 32)
- [58] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill series in fundamentals of physics, McGraw-Hill, 1965. (Zitiert auf Seite 32)
- [59] B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer, “Formation energies of point defects at finite temperatures,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 6, pp. 1295–1308, 2011. (Zitiert auf Seite 33)
- [60] Y. Zhang and W. Yang, “A challenge for density functionals: Self-interaction error increases for systems with a noninteger number of electrons,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 7, pp. 2604–2608, 1998. (Zitiert auf Seite 33)
- [61] G.-X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi, “First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized $\text{GaAs}(100)$ surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 7649–7663, Oct 1988. (Zitiert auf Seite 34)
- [62] J. A. Dean, *Lange’s Handbook of Chemistry, 14th ed.* McGraw-Hill series in fundamentals of physics, McGraw-Hill, 1992. (Zitiert auf Seite 35)
- [63] S. B. Zhang and J. E. Northrup, “Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs : Application to Ga self-diffusion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 2339–2342, Oct 1991. (Zitiert auf Seite 35)
- [64] J. Friedel, *Point defects in semiconductors*. Springer Publishing Company, 1981. (Zitiert auf Seite 36)
- [65] U. Scherz and M. Scheffler, *Density-functional theory of sp -bonded defects in III/V semiconductors*. Semiconductors and Semimetals, Vol. 38, Academic Press, Boston, 1993. (Zitiert auf Seite 36)
- [66] G. Schwarz, *Untersuchungen zu Defekten auf und nahe der (110)-Oberfläche von GaAs und weiteren III-V-Halbleitern*. PhD thesis, TU Berlin, 2002. (Zitiert auf Seite 36)

- [67] R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMenamin, “Location of the Zn 3d States in ZnO,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, pp. 97–100, Jul 1971. (Zitiert auf Seite 39)
- [68] R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMenamin, “Photoemission Studies of Wurtzite Zinc Oxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 3056–3065, Oct 1972. (Zitiert auf Seite 39)
- [69] S. Lany, H. Raebiger, and A. Zunger, “Magnetic interactions of $Cr - Cr$ and $Co - Co$ impurity pairs in ZnO within a band-gap corrected density functional approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 241201, Jun 2008. (Zitiert auf Seite 40)
- [70] W. A. Adeagbo, G. Fischer, A. Ernst, and W. Hergert, “Magnetic effects of defect pair formation in ZnO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 43, p. 436002, 2010. (Zitiert auf Seite 40)
- [71] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 1505, 1998. (Zitiert auf Seite 40)
- [72] S. Sakong, J. Gutjahr, and P. Kratzer, “Comparison of density functionals for nitrogen impurities in ZnO,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 23, p. 234702, 2013. (Zitiert auf Seiten 40, 41, 46, 47, 48 und 123)
- [73] G. Makov and M. C. Payne *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 4014, 1995. (Zitiert auf Seiten 42 und 47)
- [74] S. Sakong and P. Kratzer, “Density functional study of carbon doping in ZnO,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 1, p. 014038, 2011. (Zitiert auf Seite 42)
- [75] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 90 ed., 2009. (Zitiert auf Seite 42)
- [76] N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, D. B. Eason, D. C. Reynolds, and D. C. Look, “Production of nitrogen acceptors in ZnO

- by thermal annealing,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 8, pp. 1334–1336, 2002. (Zitiert auf Seiten 42 und 48)
- [77] W. Carlos, E. Glaser, and D. Look, “Magnetic resonance studies of ZnO,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308–310, no. 0, pp. 976 – 979, 2001. (Zitiert auf Seiten 44 und 49)
- [78] Federico Gallino and Gianfranco Pacchioni and Cristiana Di Valentin, “Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 14, p. 144512, 2010. (Zitiert auf Seiten 45 und 87)
- [79] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, Z. Zhang, D. Zhao, C.-X. Shan, B. Yao, and D. Z. Shen, “p-Type conductivity in N-doped ZnO: The Role of the $N_{Zn} - V_O$ Complex,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 215501, 2012. (Zitiert auf Seite 49)
- [80] P. Muret, D. Tainoff, C. Morhain, and J.-M. Chauveau, “Donor and acceptor levels in ZnO homoepitaxial thin films grown by molecular beam epitaxy and doped with plasma-activated nitrogen,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 122104, 2012. (Zitiert auf Seite 49)
- [81] Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner, and C. Wöll, “Hydrogen Induced Metallicity on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 266104, Dec 2005. (Zitiert auf Seiten 53, 66, 71, 72 und 75)
- [82] A. F. T. Sotirios Baskoutas, “Size-dependent band gap of colloidal quantum dots,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 99, p. 013708, 2006. (Zitiert auf Seite 57)
- [83] J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Pearson Education, 2000. (Zitiert auf Seite 65)
- [84] K. Ozawa and K. Mase, “Comparison of the surface electronic structures of H-adsorbed ZnO surfaces: An angle-resolved photoelectron spectroscopy study,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 125406, Mar 2011. (Zitiert auf Seiten 66, 71 und 74)

- [85] L. Bengtsson, “Dipole correction for surface supercell calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 12301–12304, May 1999. (Zitiert auf Seite 70)
- [86] B. Meyer and D. Vanderbilt, “*Ab initio* study of BaTiO₃ and PbTiO₃ surfaces in external electric fields,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 205426, May 2001. (Zitiert auf Seite 70)
- [87] B. Meyer and D. Marx, “Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 035403, Jan 2003. (Zitiert auf Seiten 71 und 73)
- [88] J. B. Hansen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997. (Zitiert auf Seite 73)
- [89] K. Ozawa and K. Mase, “Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of hydrogen adsorption on ZnO (10 $\bar{1}$ 0),” *physica status solidi (a)*, vol. 207, no. 2, pp. 277–281, 2010. (Zitiert auf Seite 74)
- [90] R. Z. Wang, B. Wang, H. Wang, H. Zhou, A. P. Huang, M. K. Zhu, H. Yan, and X. H. Yan, “Band bending mechanism for field emission in wide-band gap semiconductors,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 15, pp. 2782–2784, 2002. (Zitiert auf Seite 74)
- [91] S. Hartner, M. Ali, C. Schulz, M. Winterer, and H. Wiggers, “Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 44, p. 445701, 2009. (Zitiert auf Seite 81)
- [92] R. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, and A. Pflug, “Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering ,” *Applied Surface Science*, vol. 207, no. 1–4, pp. 341–350, 2003. (Zitiert auf Seiten 81 und 83)
- [93] Z. Q. Chen, M. Maekawa, S. Yamamoto, A. Kawasuso, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, and T. Ohdaira, “Evolution of voids in Al⁺-implanted ZnO probed by a slow positron beam,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 035210, Jan 2004. (Zitiert auf Seiten 83 und 84)

- [94] R. Saniz, Y. Xu, M. Matsubara, M. Amini, H. Dixit, D. Lamoen, and B. Partoens, “A simplified approach to the band gap correction of defect formation energies: Al, Ga, and In-doped ZnO ,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, no. 1, pp. 45–50, 2013. (Zitiert auf Seite 84)
- [95] M. Oshikiri, Imanaka, F. Y., Aryasetiawan, and G. Kido, “Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory.,” *Physica B*, vol. 298 (1), pp. 472–476, 2001. (Zitiert auf Seite 86)
- [96] Landolt-Börnstein, *New Series, Group III, Vol. 17B, 22, 41B*. Springer, Heidelberg, Berlin, 1999. (Zitiert auf Seite 106)
- [97] F. D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressure,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 30, pp. 244–247, 1944. (Zitiert auf Seite 106)
- [98] F. Birch, “Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline (NaCl) at High Pressures and (300°K),” *J. Geophysical Research*, vol. 83, p. 1257, 1978. (Zitiert auf Seite 106)
- [99] O. Madelung, ed., *Semiconductors-Basic Data*. Springer, Berlin, 1996. (Zitiert auf Seite 109)
- [100] S. J. Clark, J. Robertson, S. Lany, and A. Zunger, “Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115311, Mar 2010. (Zitiert auf Seite 109)
- [101] J. Wrobel, K. J. Kurzydowski, K. Hummer, G. Kresse, and J. Piechota *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 155124, 2000. (Zitiert auf Seite 109)
- [102] R. W. Pohl, *Einführung in die Physik*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1958. (Zitiert auf Seiten 109 und 126)
- [103] C. Bradley and A. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids: representation theory for point groups and space groups*. Clarendon Press, 1972. (Zitiert auf Seiten 116 und 130)
- [104] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg-Verlag, 2006. (Zitiert auf Seite 115)

ANHANG A

Strukturparameter

Zinkoxid kristallisiert sich bevorzugt in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (siehe Abb. A.1), im Gegensatz zu anderen II-VI-Halbleitern die sich sowohl in der Wurtzit- als auch in der Zinkblende-Struktur zeigen. Die Wurtzit-Kristallstruktur hat eine polar-hexagonale Achse, c -Achse, die parallel zu z -Richtung ist. Die Translationsvektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} sind gleich und liegen in der x - y -Ebene, also $\mathbf{c} \neq \mathbf{a} = \mathbf{b}$.

Die Elementarzelle von ZnO besteht aus vier Atomen (zwei von jeder Sorte).

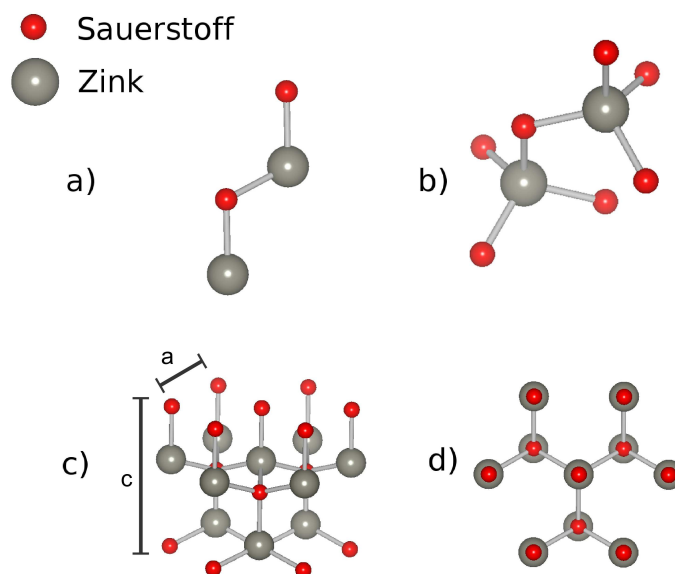


Abbildung A.1: ZnO in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur: (a) Vier atome pro Elementarzelle (zwei von jeder Sorte), (b) tetraedrale Ausrichtung, (c) hexagonale Symmetrie und Gitterparameter a und c , (d) Ansicht von oben der (c)-Teilabbildung

Ein Zink-Ion ist tetrahedral von vier Sauerstoff-Ionen umgeben und umgekehrt. Die experimentellen Werte bei Raumtemperatur für Translationvektoren sind $a=b \approx 3.249 \text{ \AA}$ und $c \approx 5.206 \text{ \AA}$ [7]. Das Verhältnis $c/a \approx 1.602$ unterscheidet sich nur wenig von dem idealen Wert $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ [96].

A.1 Bestimmung der Gitterkonstanten

Im folgenden wird gezeigt wie die Gitterkonstante in der Praxis mit der Dichtefunktionaltheorie bestimmt wird. Ausführlich wird es am Beispiel des PBE-Funktional beschrieben.

Zunächst wird $\frac{a}{c} = \text{const}$ gelassen, d.h. Volumen ändert sich wie folgt:

$$V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2} = \frac{a^3}{2} \sqrt{\frac{3}{u}}, \quad (\text{A.1})$$

mit $u = \frac{3}{8}$ und $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$

Die $E(V)$ -Abhängigkeit ist auf der Abbildung A.2 gezeigt. Man erkennt deutlich das parabolische Verhalten der Gesamtenergie in Abhängigkeit von dem Volumen der Elementarzelle.

Um optimales Zellenvolumen zu bestimmen werden die DFT-Daten mit der Murnaghan-Birch-Gleichung [97, 98] zur Bestimmung des Gleichgewichts der ZnO-Festkörper-Zelle gefittet:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{A.2})$$

mit einem Minimum des Volumens V_0 , einem Nullpunktskompressionsmodul B_0 , einer ersten Ableitung des Kompressionsmoduls B' bei einem Druck $P = 0$ und einem Minimum der Gesamtenergie E_0 . Auf der Abbildung A.3 ist der Fit mit den DFT-Daten gezeigt.

Mit dem Fit der Murnaghan-Birch-Gleichung bekommt man optimalens Volumen

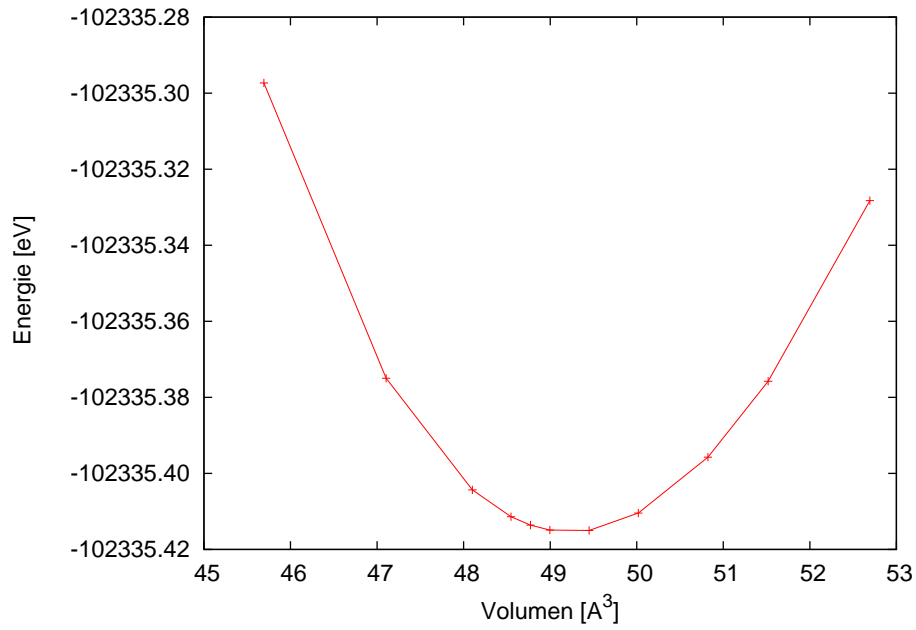


Abbildung A.2: DFT-Rechnungen zur Bestimmung des optimalen Volumens. Die Gesamtenergie in Abhängigkeit von dem Volumen des ZnO-Systems mit $8 \times 8 \times 8$ -K-Punkten und „tier2“-Basissatz.

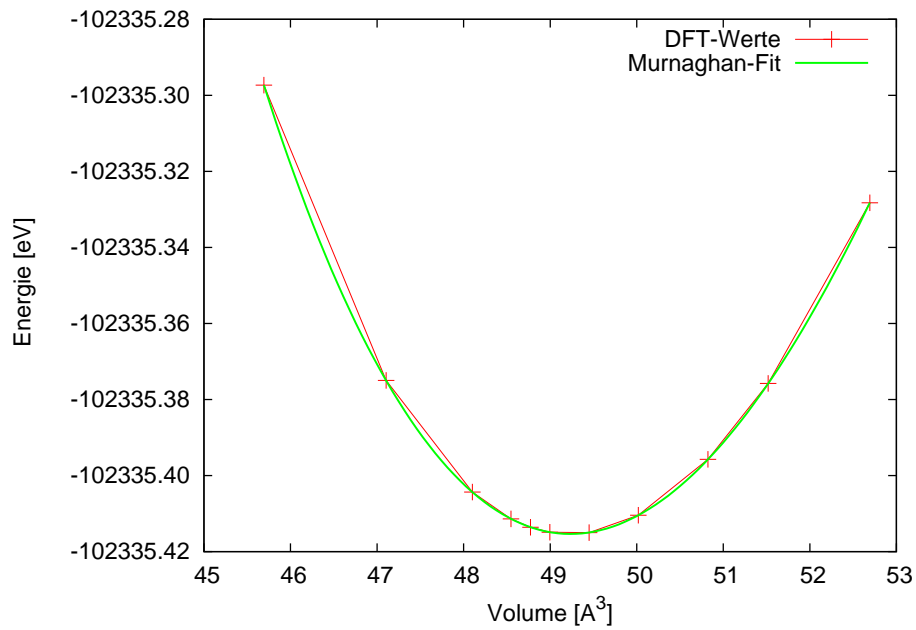


Abbildung A.3: DFT-Rechnungen zur Bestimmung des optimalen Volumens mit dem Murnaghan-Birch-Fit. Die Gesamtenergie in Abhängigkeit von dem Volumen des ZnO-Systems mit $8 \times 8 \times 8$ -k-Punkten und „tier2“-Basissatz.

V_0 und Gitterkonstante a :

$$\begin{aligned} V_0 &= 49.234 \text{Å}^3 \\ a &= 3.265 \text{Å} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Weiterhin wird das Volumen konstant gelassen $V = \text{const}$ und das optimale Verhältnis $\frac{c}{a}$ bestimmt.

Hierzu werden die Daten mit dem Polynom 3.Grades $f(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$ gefittet. Durch das Fitting bekommt man:

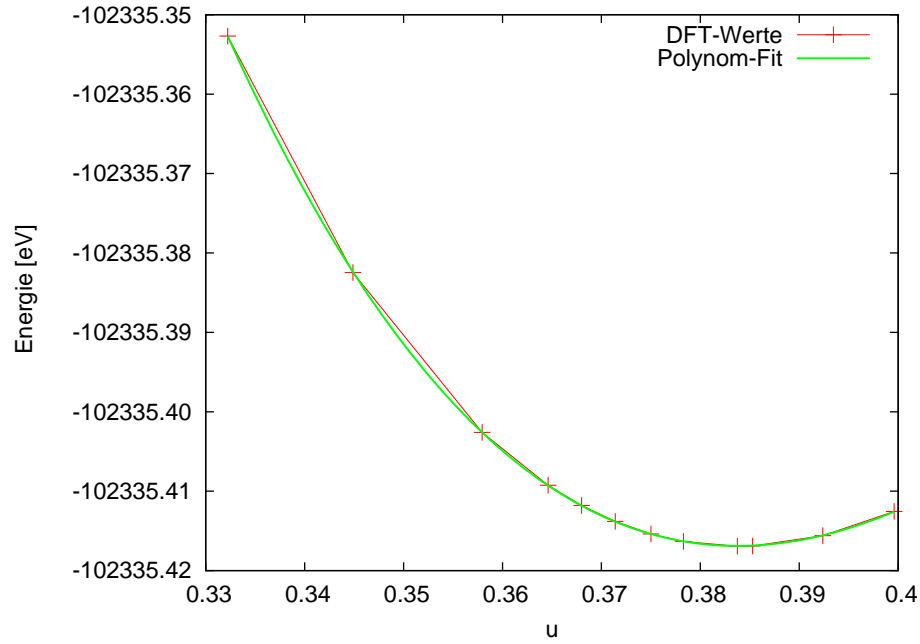


Abbildung A.4: Bestimmung der Gitterkonstanten mit dem Polynom-Fit. Energie in Abhängigkeit von dem Parameter u (siehe Gleichung A.1) des ZnO-Systems mit 8x8x8-k-Punkten und „tier2“-Basissatz.

$$\begin{aligned} u &= 0.384 \\ a &= 3.278 \text{Å} \\ c &= 5.291 \text{Å} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

In der Tabelle A.1 sind Gitterkonstanten von ZnO berechnet mit verschiedenen Methoden im Vergleich mit experimentellen Werten dargestellt.

	V_0 [\AA^3]	a [\AA]	c [\AA]	Referenz
Exp.	47.66	3.25	5.21	[99]
PBE	49.23	3.28	5.29	[100], diese Arbeit
HSE25	47.59	3.24	5.22	diese Arbeit
HSE25	48.02	3.25	5.25	[101]
HSE40	47.34	3.23	5.24	[15]

Tabelle A.1: Volumen und Gitterkonstanten von ZnO-Elementarzelle im Vergleich. HSE25 und HSE40 sind HSE-Funktionale mit dem Gewichtungsfaktor $\alpha=0.25$ und 0.36

A.1.1 Chemische Bindung

Zinkoxid hat größtenteils eine ionische Bindung wie auf einem historischen Diagramm (Abb. A.5) zu sehen ist. ZnO ist außerdem im „Zentrum der Festkörperphysik“ [7]. Dank der ionischen Bindung wird Leitungsbandminimum durch $4s$ -Zustände von Zn^{2+} und Valenzbandmaximum durch $2p$ -Zustände von O^{2-} geformt.

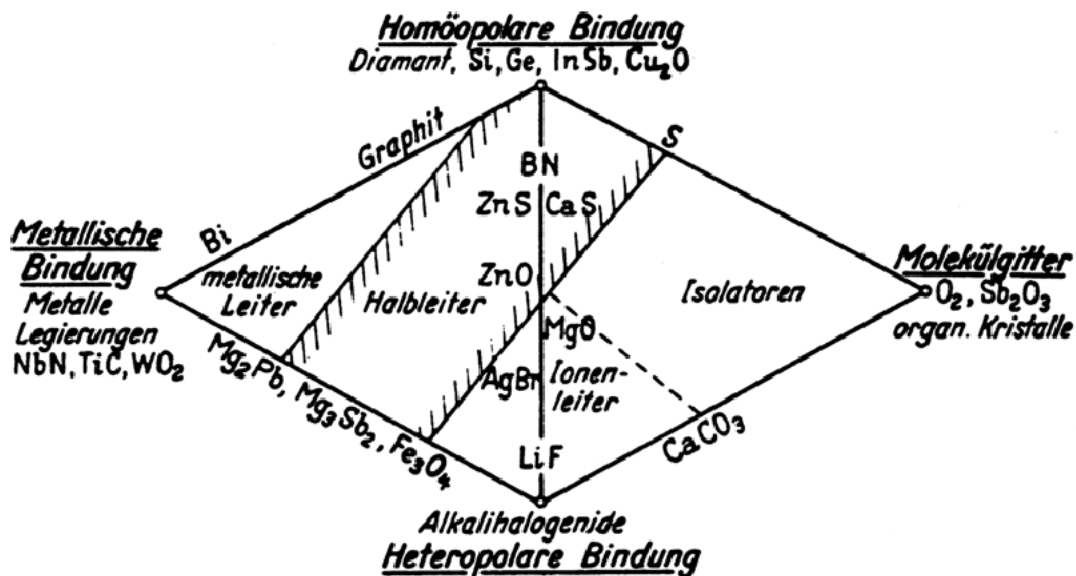


Abbildung A.5: Schematische Darstellung von verschiedenen chemischen Bindungsarten [102].

A.1.2 Passivierung der gebrochenen Zn- und O-Bindungen

In der Abbildung A.6 ist die Bindung in ZnO schematisch dargestellt. Nach der *electron counting rule* hat Sauerstoff 6 und Zink 2 Elektronen für die Bindungsbildung. Da aber Zn und O in einem ZnO-Festkörper jeweils von 4 Nachbarn umgeben sind gibt Zn 0.5 Elektronen und O 1.5 Elektronen pro Bindung ab. Demnach wenn an der Oberfläche Sauerstoff nur drei Zn-Nachbar hat und Zn drei O-Nachbar werden diese entsprechend mit $H_{\frac{1}{2}}$ und $H_{\frac{3}{2}}$ passiviert (Abbildung A.7), wie in Kapitel 5.1 und 6.1 beschrieben. An der Kante beim Schnitt der (0001) und $(1\bar{1}00)$ Oberflächen fehlen dem Zn zwei Nachbar, deswegen wird er da mit normalem Wasserstoffatom passiviert.

Ein Nanopartikel passiviert mit fraktionalem Wasserstoff ist festkörperähnlich.

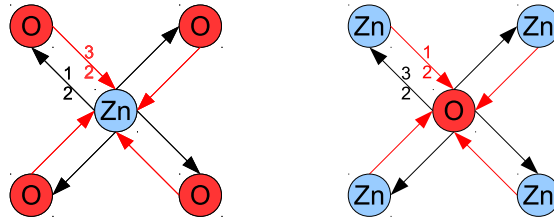


Abbildung A.6: Bindung von Zn und O im ZnO-Bulk

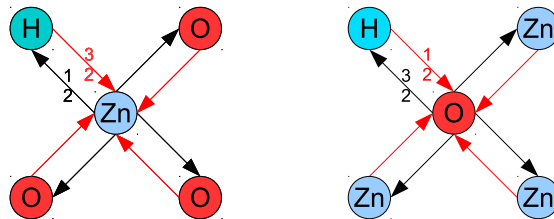


Abbildung A.7: Bindung von Zn und O an der ZnO-Oberfläche, Passivierung mit $H_{\frac{3}{2}}$ (links) und $H_{\frac{1}{2}}$ (rechts)

Die Bindungen an der Oberfläche sind gerade so abgesättigt, um nur *dangling bonds* zu vermeiden, dabei wird jeder der Oberflächenelemente kompensiert, sodass die Geometrie nur wenig verzerrt wird (siehe Abbildung 5.2 und Kapitel 5.1). In der Natur gibt es weder $H_{\frac{1}{2}}$ noch $H_{\frac{3}{2}}$, hierzu wird der Nanopartikel mit natürlichem Wasserstoffatom bedeckt (siehe Kapitel 5.1.1).

ANHANG B

Die Desorptions- und Formationsenergie

Die allgemeine Formel für Desorptionsenergie lautet:

$$E^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57-\text{m}}\text{N}_{\text{m}}:\text{H}_{54-\text{x}}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57-\text{m}}\text{N}_{\text{m}}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + \text{x} \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.1})$$

dabei ist $E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57-\text{m}}\text{N}_{\text{m}}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}}$ die Gesamtenergie eines voll-passivierten und undotierten ($\text{m}=0$) oder dotierten ($\text{m}=1$) Referenz-Nanopartikels, $E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57-\text{m}}\text{N}_{\text{m}}:\text{H}_{54-\text{x}}}^{\text{NP}}$ ist die Gesamtenergie des betrachtenden un-/dotierten Nanopartikels mit fehlenden H-Atomen ($\text{x}=1$ eine Fehlbindung, $\text{x}=2$ zwei Fehlbindungen) und μ_{H} repräsentiert das chemische Reservoir des entfernten H-Atoms aus dem entsprechenden H_2 -Molekül. Damit ergeben sich folgende Formel für die Desorptionsenergien der undotierten Nanopartikel:

$$E_{(\text{H},*)}^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}:\text{H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + 1 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.2})$$

$$E_{(*,\text{H})}^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}:\text{H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + 1 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.3})$$

$$E_{(*,*)}^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}:\text{H}_{52}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + 2 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.4})$$

und der N-dotierten Nanopartikel:

$$E_{(\text{H},*)}^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N}:\text{H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + 1 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.5})$$

$$E_{(*,\text{H})}^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N}:\text{H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + 1 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.6})$$

$$E_{(*,*)}^{\text{des}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N}:\text{H}_{52}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N}:\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + 2 \cdot \mu_{\text{H}}. \quad (\text{B.7})$$

Die allgemeine Formel für N_O-Formationsenergie lautet:

$$E^f = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{54-x}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{54-x}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}}, \quad (\text{B.8})$$

dabei ist $E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{N:H}_{54-x}}^{\text{NP}}$ die Gesamtenergie des dotierten Nanopartikels und $E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{54-x}}^{\text{NP}}$ die Gesamtenergie des undotierten Nanopartikels mit der Bedeckung von 54-x H-Atomen. Das chemische Reservoir von Stickstoff μ_{N} ist aus dem entsprechenden N₂-Molekül abgeleitet. Damit ergeben sich folgende Formel für die Formationsenergien:

$$E_{(\text{H,H})}^f = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{54}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}}, \quad (\text{B.9})$$

$$E_{(\text{H},*)}^f = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{53}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}}, \quad (\text{B.10})$$

$$E_{(*,\text{H})}^f = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{53}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}} \quad \text{und} \quad (\text{B.11})$$

$$E_{(*,*)}^f = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{52}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{52}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}}. \quad (\text{B.12})$$

Für $E^f + E^{\text{des}}$ ergibt sich demnach:

$$E_{(\text{H,H})}^{\text{ges}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{54}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{54}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}} + 0 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.13})$$

$$E_{(\text{H},*)}^{\text{ges}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{53}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}} + 1 \cdot \mu_{\text{H}}, \quad (\text{B.14})$$

$$E_{(*,\text{H})}^{\text{ges}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{53}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{53}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}} + 1 \cdot \mu_{\text{H}} \quad \text{und} \quad (\text{B.15})$$

$$E_{(*,*)}^{\text{ges}} = E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{56}\text{N:H}_{52}}^{\text{NP}} - E_{\text{Zn}_{48}\text{O}_{57}\text{H}_{52}}^{\text{NP}} + \mu_{\text{N}} + 2 \cdot \mu_{\text{H}}. \quad (\text{B.16})$$

ANHANG C

Die Zustandsdichte

Eine wichtige Eigenschaft für viele Untersuchungen ist die Zustandsdichte (engl. *density of states* DOS). Sie gibt die Anzahl der Teilchenzustände pro eine Energie-Einheit und ist für ein Energiebereich E bzw. für ein Volumenbereich Ω bei periodischen Systemen gegeben als:

$$n(E) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,k} \delta(\varepsilon_{i,k} - E) = \frac{\Omega_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \delta(\varepsilon_{i,k} - E), \quad (\text{C.1})$$

wobei N_k die Gesamtanzahl der \mathbf{k} -Punkte und $\varepsilon_{i,k}$ die Energie eines Elektrons angeben.

In dieser Arbeit wird die projizierte Zustandsdichte (PDOS) behandelt. Sie gibt die Anzahl der Eigenzuständen in einem Energiebereich nach Projektion der Kohn-Sham-Wellenfunktionen $\phi_{i\mathbf{k}}$ auf lokalisierte Atomorbitale χ_ν an. Bei periodischen Systemen wird die Zustandsdichte als Näherung durch das "Verschmieren" der Eigenzuständen angegeben:

$$n(E) = \sum_{i,k} \omega_k G(\varepsilon_{i,k} - E) |\langle \chi_\nu | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle|^2, \quad (\text{C.2})$$

wobei ω_k der Gewichtungsfaktor jedes \mathbf{k} -Punktes und G eine Gauss-Verbreiterungsfunktion:

$$G(E) = \exp \left[- \left(\frac{E}{f} \right)^2 \right], \quad (\text{C.3})$$

mit der Verbreiterung f ist. In dieser Arbeit wurde $f=0.05$ verwendet.

Die PDOS wurde in Kapitel 6 berechnet, um den Charakter der Orbitale zu

bestimmen, die für die Oberflächenzustände verantwortlich sind. Im Falle von Wasserstoff wurde dazu die Kohn-Sham-Wellenfunktionen auf das H-1s-Orbital projiziert.

ANHANG D

Bandstruktur und Bestimmung der effektiven Masse

Die Bandstruktur beschreibt die Elektronen- und Löcherzustände eines Festkörpers im Impulsraum. Sie entsteht dadurch, dass die Eigenwerte $\epsilon_i(\mathbf{k})$ der Schrödinger-Gleichung (siehe Kapitel 2) für verschiedene \mathbf{k} -Wellenvektoren im Zellenvolumen in kontinuierliche Bänder übergehen. Die Bandstruktur beschreibt somit die elektronische Struktur und gibt die Dispersionsrelation

$$\epsilon_i(\mathbf{k}) = \frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2m} \quad (\text{D.1})$$

an die durch Einfluss des Gitterpotentials vorgegeben ist. Da im Festkörper die Elektronen nicht mehr als frei angesehen werden können, werden diese z.B. durch die effektive Masse m^* beschrieben, was dazu führt, dass die Bänder unterschiedlich steil sind. Im Halbleiter kann man zwischen Valenz- und Leitungsband unterscheiden, dadurch werden die erlaubten Energien dargestellt. Die Bandlücke stellt dagegen den verbotenen Bereich dar und wird auch Energielücke genannt.

Die Bandstruktur von ZnO (A-H-L-A- Γ -K-M- Γ), wie sie in Kapiteln 7 gezeigt ist, ist anhand der Koordinaten aus D.1 berechnet.

D.0.3 Bestimmung der effektiven Masse

Wie oben schon erwähnt kann die effektive Masse aus der Dispersionsrelation [104] abgeleitet werden:

$$m^* = \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right]^{-1} \quad (\text{D.2})$$

hcp			
Γ	0.0	0.0	0.0
A	0.0	0.0	0.5
H	0.333	0.333	0.5
K	0.333	0.333	0.0
M	0.0	0.5	0.0
L	0.0	0.5	0.5

Tabelle D.1: Koordinaten der k-Punkte [103] in der hexagonalen Zelle

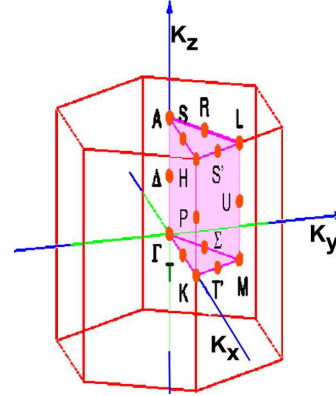


Abbildung D.1: Die Brillouinzone der hexagonalen(hcp) Zelle

Es ist aber üblich, dass diese relativ zu der Elektronenmasse angegeben wird:

$$\frac{m^*}{m} = \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right]^{-1} \quad (\text{D.3})$$

In der Praxis kann der Ableitungsterm $\frac{d^2\epsilon}{dk^2}$ direkt durch das Fitten der Bandstruktur bestimmt werden. Außerdem sollte man gleiche Einheiten bei der Berechnung der effektiven Masse verwenden. So ist z.B. freie Elektronenmasse:

$$m = 0.567 \cdot 10^{-31} \frac{eV}{A^2} s^2. \quad (\text{D.4})$$

ANHANG E

Basissätze und Konvergenztests

Die vorgegebene NAO-Basissätze des FHI-AIMS-Programms [38] sind entwickelt durch die Optimierung der Dimer-Bindungsenergie jedes Elements. Die Programm-entwickler haben zur Basiskonstruktion zuerst ein großes Pool von allen möglichen Basisfunktionen $\{u_i(r)\}$ für jedes Element definiert, dabei wurde dieses Pool so groß wie möglich gehalten, um mögliche Einschränkungen zu vermeiden. Danach ausgehend von dem minimalen Basissatz eines freien Atoms wurde iterativ das ganze Pool der möglichen Funktionen gebildet. Die Funktionen die zu Minimierung der totalen Energie geführt haben, wurden beibehalten. Anschliessend hat man die Prozedur solange wiederholt bis die totale Energie keine signifikante Änderungen aufwies.

Die Basissätze für Atome (H, N, O, Zn) die in dieser Arbeit verwendet wurden sind in der Tabelle E.1 dargestellt. Es sind zwei Arten der radialen Basisfunktionen: Wasserstoff-ähnliche Funktionen mit der effektiven ionischen Ladung Z und ionische Funktionen eines zweifach geladenen Ions des jeweiligen Atoms. Somit ist „*hydro 2p 1.8*“ eine Wasserstoff-ähnliche Funktion des $2p$ -Typs mit dem effektiven $Z = 1.8$ und „*ionic 4p auto*“ für Zink eine Zn^{2+} -Funktion des $4p$ -Typs mit dem automatischen Radius für Einschlusspotenzial.

Die Radialfunktionen für jedes Element sind sortiert nach *tier*-Sätzen, die Auflistung entspricht der aus dem AIMS-Quellcode. Der erste *tier*-Satz hat den grössten und grundlegenden Beitrag zur Gesamtenergie, alle nachfolgenden *tier*-Sätze tragen immer weniger bei. So ändert sich die Genauigkeit von *tier1* (≈ 1 eV bis ≈ 100 meV) bis *tier4* (≈ 20 meV). Es gibt keine grundlegende Gesetzmäßigkeit bei der Bildung von *tier*-Basissätzen jedoch sind die *s*-, *p*- und *d*-Funktionen

immer Bestandteils von den *tier1*-Sätzen.

	H	N	O	Zn
minimal	1s	[He] + 2s2p	[He] + 2s2p	[Ar] + 4s3p3d
tier1	hydro 2 s 2.1	hydro 2 p 1.8	hydro 2 p 1.8	hydro 2 p 1.7
	hydro 2 p 3.5	hydro 3 d 6.8	hydro 3 d 7.6	hydro 3 s 2.9
		hydro 3 s 5.8	hydro 3 s 6.4	hydro 4 p 5.4
				hydro 4 f 7.8
				hydro 3 d 4.5
tier2	hydro 1 s 0.85	hydro 4 f 10.8	hydro 4 f 11.6	hydro 5 g 10.8
	hydro 2 p 3.7	hydro 3 p 5.8	hydro 3 p 6.2	hydro 2 p 2.4
	hydro 2 s 1.2	hydro 1 s 0.8	hydro 3 d 5.6	hydro 3 s 6.2
	hydro 3 d 7	hydro 5 g 16	hydro 5 g 17.6	hydro 3 d
		hydro 3 d 4.9	hydro 1 s 0.75	-
tier3	hydro 4 f 11.2	hydro 3 s 16	ionic 2 p auto	hydro 6 h 15.2
	hydro 3 p 4.8	ionic 2 p auto	hydro 4 f 10.8	ionic 4 p auto
	hydro 4 d 9	hydro 3 d 6.6	hydro 4 d 4.7	hydro 5 s 12.8
	hydro 3 s 3.2	hydro 4 f 11.6	hydro 2 s 6.8	hydro 4 f 5.4
				hydro 4 d 7
tier4		hydro 2 p 4.5	hydro 3 p 5	hydro 4 f 20
		hydro 2 s 2.4	hydro 3 s 3.3	hydro 3 p 2.2
		hydro 5 g 14.4	hydro 5 g 15.6	hydro 5 f 6.4
		hydro 4 d 14.4	hydro 4 f 17.6	hydro 5 g 8
		hydro 4 f 16.8	hydro 4 d 14	

Tabelle E.1: Vorgegebene NAO Basissätze für H, N, O und Zn

E.0.4 Die Energiekonvergenz in AIMS

Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe des k -Gitters ist in der Abbildung E.1 dargestellt. Anhand dieser Daten wird die k -Gitterkonfiguration der

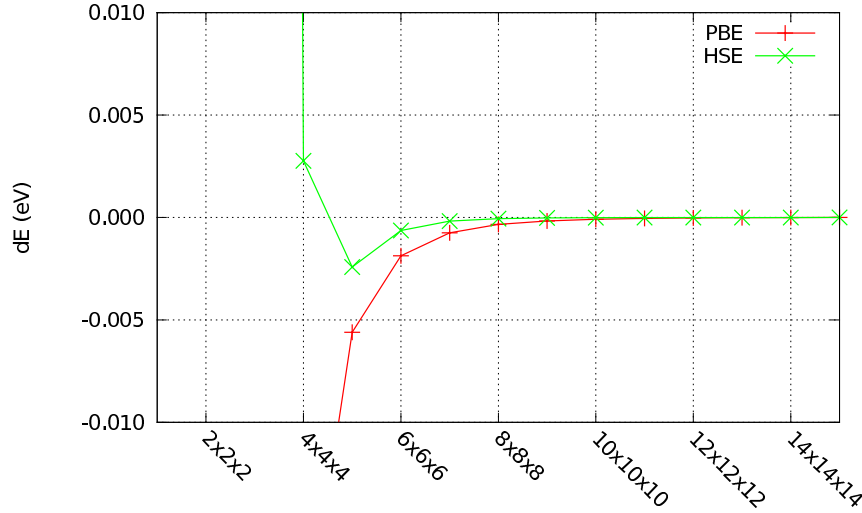


Abbildung E.1: Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe des k -Gitters für PBE- und HSE-Funktionale in AIMS

Größe $10 \times 10 \times 10$ für weitere Rechnungen unter anderem für Bestimmung der ZnO-Gitterkonstante (siehe Anhang A) verwendet.

Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe der Basis ist in der Abbildung E.2 für PBE-Funktional dargestellt, wobei die HSE-Rechnungen nur für tier1- und tier2-Basissatz realisierbar waren. Die Energiedifferenz bei diesen Basissätzen liegt ebenfalls bei 0.12 eV. Für weitere PBE- und HSE-Berechnungen wurde allerdings nur tier1-Basissatz verwendet, da die Hinzunahme des tier2-Basissatzes viel zu zeitaufwendige Rechnungen verursacht hätte.

E.0.5 Die Energiekonvergenz in VASP

Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe des k -Gitters ist in der Abbildung E.3 dargestellt. Anhand dieser Daten wird die k -Gitterkonfiguration der Größe $10 \times 10 \times 10$ für weitere Rechnungen unter anderem für Bestimmung der ZnO-Gitterkonstante (siehe Anhang A) verwendet.

Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe der Abschneideenergie für PBE- und HSE-Funktionale in VASP ist in der Abbildung E.4 dargestellt.

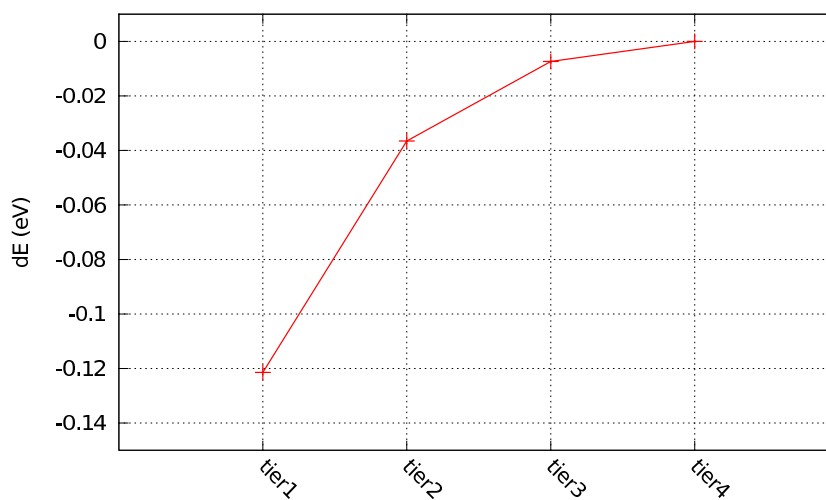


Abbildung E.2: Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe der Basis für PBE-Funktional in AIMS

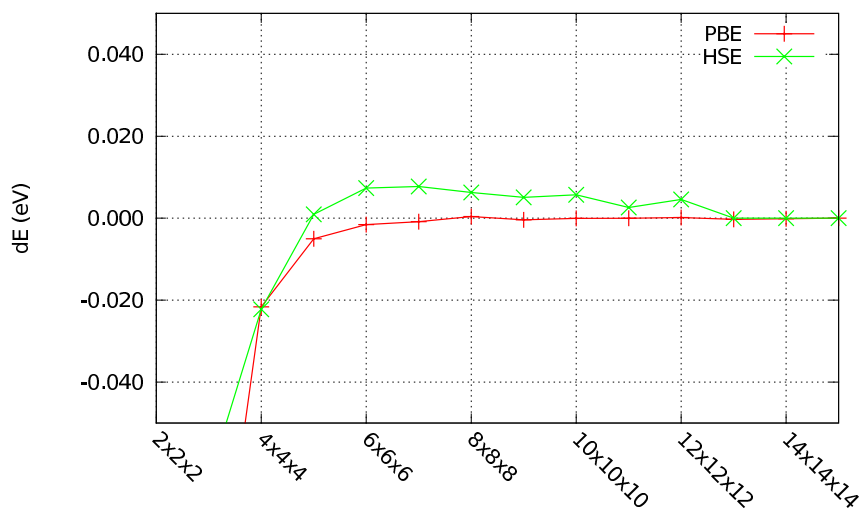


Abbildung E.3: Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe des k -Gitters für PBE- und HSE-Funktionale in VASP

Die Abschneide/Cutoff-Energie von 300 eV bei den HSE-Rechnungen bzw. 400 eV

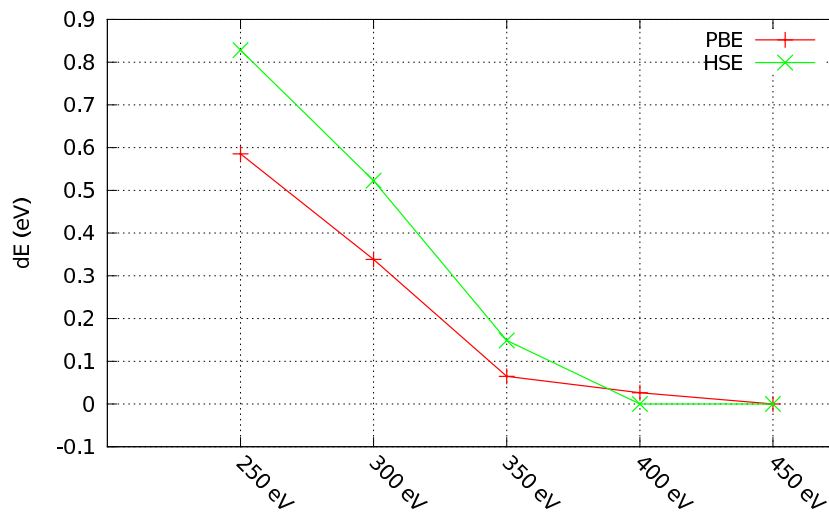


Abbildung E.4: Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe der Abschneideenergie für PBE- und HSE-Funktionale in VASP

bei den PBE-Rechnungen wurde verwendet, um den Rechenaufwand zu minimieren.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Werbung aus dem Jahr 1868. ZnO wurde als Zinkweiss, Schnee- weiss, Chinesischweiss oder Ewigweiss bezeichnet [2]	1
2.1	Thomas-Fermi-Modell: schematische Darstellung des Lokalen-Dichte- Näherung-Prinzips	12
2.2	Selbstkonsistenzschema zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen .	20
2.3	Schematische Darstellung des kompletten (all-electron) (durchge- zogene Linie) und Pseudopotiale (punktierte Linie) mit zugehöri- gen Wellenfunktionen. r_c stellt der Radius dar, bei dem Pseudo- und komplette Potential übereinstimmen. [41]	23
3.1	Schematische Darstellung der Franck-Condon-Verschiebung [15] .	37
4.1	Die Formationsenergie eines substitutionellen Stickstoffs am Sau- erstoffplatz N_O , eines substitutionellen Stickstoff am Zinkplatz N_{Zn} und interstitiellen Stickstoff N_i unter Verwendung von PBE-Funktional als Funktion des chemischen Potentials des Sauerstoffs [72]	41
4.2	DOS(orbitalprojektiert) eines neutralen N_O -Defekts in ZnO be- rechnet in $Zn_{36}O_{35}N$ - (links) und $Zn_{96}O_{95}N$ -Zelle (rechts) mit un- terschiedlichen Funktionalen. Die Energielücke ist mit E_v und E_c durch gestrichelte Linie und Fermi-Niveau durch durchgezogene Li- nie markiert.[72]	46
4.3	Umladungsniveaus unter Verwendung von PBE- und HSE-Funktionale [72]. Die Energielücke E_g des jeweiligen Funktional ist mit der punktierten Linie dargestellt. Das $(0/-)$ -Umladungsniveau findet beim Kreuzen der horizontalen und geneigten Linie mit der nega- tiven Steigung statt.	48

5.1	Zn ₁₀₈ O ₁₀₈ -Nanopartikel mit H ^{nat} -Passivierung (siehe Text) . . .	53
5.2	a) Passivierung I mit H ^{frac} , b) Passivierung II mit H ^{nat} von Zn ₄₈ O ₄₈ -Nanopartikel	54
5.3	Zn-O-Abstandsverteilung im Nanopartikel mit (a) der Passivierung I mit H ^{frac} und (b) der Passivierung II mit H ^{nat} . Dabei entspricht jeder x -Achsenwert einem Intervall, z.B. der Zn-O-Abstand von 1.95 Å entspricht dem Intervall [1.90;1.99) Å, 2.05 dem Intervall [2.00;2.10) Å, usw.	55
5.4	DOS von dem Nanopartikel Zn ₄₈ O ₄₈ :H ^{nat} mit den teilpassivierten nicht polaren (1 $\bar{1}$ 00)-Facetten, berechnet mit dem HSE-Funktional. Das Wasserstoff H ^{nat} sättigt dabei nur gebrochene O-Bindungen. Die gebrochene Zn-Bindungen induzieren die Zustände in der Bandlücke.	55
5.5	Gesamt-DOS von fraktional passivierten Nanopartikeln: Zn ₄₈ O ₄₈ :H ^{frac} , Zn ₄₈ O ₄₈ :H ^{frac} und Festkörper berechnet mit PBE-Funktional. Mit den Pfeilen sind jeweils die LUMO/CBM-Niveaus gekennzeichnet.	56
5.6	DOS des Nanopartikels mit der festkörperähnlichen Passivierung I berechnet mit PBE- und HSE-Funktional	57
5.7	DOS von den stickstoffdotierten Nanopartikeln passiviert mit H ^{frac} bzw. H ^{nat} berechnet mit HSE	60
5.8	Schematische Darstellung der Affinität, Ionsationsenergie und der daraus resultierenden Energielücke eines Nanopartikels	61
5.9	Konfigurationen des Zn ₄₈ O ₄₈ :H ^{nat} -Nanopartikels mit und ohne gebrochener Bindung zum Wasserstoffatom an den nicht polaren (1 $\bar{1}$ 00)-Facetten: a)(H,H)-Konfiguration mit komplett abgesättigten Zink- und Sauerstoffatomen, b)(*,H)-Konfiguration mit einer fehlenden Zink-Absättigung durch ein Wasserstoffatom, c)(H,*)-Konfiguration mit einer fehlenden Sauerstoff-Absättigung durch ein Wasserstoffatom und d)(*,*)-Konfiguration mit zwei fehlenden Zink- und Sauerstoff-Absättigungen durch Wasserstoffatome.	64
5.10	Formationsenergie aller Konfigurationen berechnet mit PBE & HSE mit den Daten aus der Tabelle 5.3, die Spalten E ^f +E ^{des}	66
5.11	DOS des Zn ₄₈ O ₄₈ :H ^{nat} -Nanopartikels mit einem Zn-db berechnet mit HSE	67

5.12	DOS des $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}:\text{H}^{\text{nat}}$ -Nanopartikels mit einem O-db berechnet mit HSE	68
6.1	Zn_{72} O_{72} -Schichtzelle (unrelaxiert), dabei ist die untere nicht polare Oberfläche mit dem H^{frac} passiviert, die obere ist unbedeckt. .	70
6.2	Geometrie der periodischen Schicht-Struktur	71
6.3	Atomare Struktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-2H}$ Schichten	72
6.4	Elektronische Bandstruktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-2H}$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ Schichten. Die Fermienergie ist als Nullpunktsenergie gesetzt. Der Wasserstoff- bzw Zinkanteil ist durch rote bzw. blaue Kreissymbole in der Bandstruktur gezeigt. Die Dicke der Symbole ist dabei proportional zu dem jeweiligen Atomenanteil.	75
6.5	Atomare Struktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-}\frac{1}{2}\text{H}^{\text{O}}$ $\frac{1}{2}\text{H}^{\text{Zn}}$ Schicht	76
6.6	Atomare Struktur von $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-2H}$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)\text{-H}^{\text{O}}$ und $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ Schichten	77
6.7	Das lokale Potential (HSE) der $\text{Zn}_{72}\text{O}_{72}\text{H}_{11}\text{-}$ und $\text{Zn}_{72}\text{NO}_{71}\text{H}_{11}\text{-}$ Schicht (mit einem fehlenden H an Zn, also Zn-db) ohne und mit N_{O} -Defekt in der 1. Lage	79
7.1	Formationsenergie von $\text{Al}_i\text{-}$, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-}$, $\text{Al}_{\text{O}}\text{-}$ Defekten, sowie von $\text{B}_i\text{-}$, $\text{B}_{\text{Zn}}\text{-}$, $\text{B}_{\text{O}}\text{-}$, und $\text{B}_{\text{O}}\text{B}_i\text{-}$ Defekten unter Verwendung von PBE-Funktional als Funktion von dem chemischen Potential des Sauerstoffs	82
7.2	Umladungsniveaus von Al_{Zn} und B_{Zn} berechnet mit unterschiedlichen Funktionalen. Die entsprechenden Energielücken sind durch vertikale Linien gekennzeichnet	84
7.3	Elektronische Bandstruktur der $1\times 1\times 1$ -Zelle von ZnO berechnet mit PBE(links) und NLEP(rechts)	85
7.4	Elektronische Bandstruktur der $3\times 3\times 2$ -Zelle von ZnO berechnet mit PBE(links) und NLEP(rechts)	85

7.5	Elektronische Bandstruktur der 3x3x2-Zelle von von Al-, B-dotiertem ZnO berechnet mit PBE(oben) und NLEP(unten), dabei ist Al-dotiertes ZnO links und B-dotiertes ZnO rechts dargestellt. Die Al- bzw. B-Anteile an Bandstruktur sind mit roten Punkten dargestellt, die Punktröße ist proportional zum Al-, bzw. B-Anteil. Der Energienullpunkt ist auf die Fermienergie gesetzt.	87
A.1	ZnO in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur:(a) Vier atome pro Elementarzelle (zwei von jeder Sorte), (b) tetraedrale Ausrichtung, (c) hexagonale Symmetrie und Gitterparameter a und c, (d) Ansicht von oben der (c)-Teilabbildung	105
A.2	DFT-Rechnungen zur Bestimmung des optimalen Volumens. Die Gesamtenergie in Abhängigkeit von dem Volumen des ZnO-Systems mit 8x8x8-K-Punkten und „tier2“-Basissatz.	107
A.3	DFT-Rechnungen zur Bestimmung des optimalen Volumens mit dem Murnaghan-Birch-Fit. Die Gesamtenergie in Abhängigkeit von dem Volumen des ZnO-Systems mit 8x8x8-k-Punkten und „tier2“-Basissatz.	107
A.4	Bestimmung der Gitterkonstanten mit dem Polynom-Fit. Energie in Abhängigkeit von dem Parameter u (siehe Gleichung A.1) des ZnO-Systems mit 8x8x8-k-Punkten und „tier2“-Basissatz.	108
A.5	Schematische Darstellung von verschiedenen chemischen Bindungsarten [102].	109
A.6	Bindung von Zn und O im ZnO-Bulk	110
A.7	Bindung von Zn und O an der ZnO-Oberfläche, Passivierung mit $H_{\frac{3}{2}}$ (links) und $H_{\frac{1}{2}}$ (rechts)	110
D.1	Die Brillouinzone der hexagonalen(hcp) Zelle	116
E.1	Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe des k -Gitters für PBE- und HSE-Funktionale in AIMS	119
E.2	Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe der Basis für PBE-Funktional in AIMS	120
E.3	Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe des k -Gitters für PBE- und HSE-Funktionale in VASP	120

E.4 Die Energiekonvergenz bei verschiedener Größe der Abschneide- energie für PBE- und HSE-Funktionale in VASP	121
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tabellenverzeichnis

1.1	Elektronische Eigenschaften und Stickstoffkonzentration bei verschiedenen Proben [12]	3
2.1	Vergleich der Hybridfunktionale am Beispiel der Bandlücke von ZnO, wobei α der Parameter aus der Gleichung (2.54) stammt, und α^* der benötigte Wert für α um experimentelle Bandlücke von 3.4 eV zu reproduzieren [55]	28
4.1	Geometrische Eigenschaften (Volumen der Elementarzelle V_{cell} , Energielücke E_g) von ZnO, Formationsenergie des neutralen N_O Defekts und Umladungsniveau $\epsilon(0/-)$ berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die Formationsenergie ist berechnet mit sauerstoffreichen Bedingungen, wie im Text beschrieben (siehe auch Kap. 3).	42
4.2	Die Eigenschaften des N_O -Defekts in $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36^-}$, $\text{Zn}_{96}\text{O}_{96^-}$, und $\text{Zn}_{288}\text{O}_{288^-}$ Zelle.	47
5.1	Energielücke bzw. $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ von Nanopartikeln mit H^{frac} - bzw. H^{nat} -Passivierung und die Position des Kohn-Sham-Defektniveaus über HOMO-Niveau in der Energielücke	58
5.2	Affinität, Ionsationsenergie und die daraus resultierende Energielücke und N_O -Defektniveau eines $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ Nanopartikels mit unterschiedlicher Passivierung	62
5.3	Die Desorptions- und Formationsenergien für verschiedene Nanopartikel-Konfigurationen berechnet mit zwei unterschiedlichen Funktionalen (PBE und HSE)	63

6.1	Energielücke bzw. $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ von Nanopartikel mit H^{frac} - bzw. H^{nat} -Passivierung und die Position des Kohn-Sham-Defektniveaus über HOMO-Niveau in der Energielücke	74
6.2	Formations- und Desorptionsenergie berechnet mit PBE Funktional für die Schichten mit den unterschiedlichen Bedeckungen und N_O -Defekt in der 1., 2. und 3. Bilage	78
6.3	Formations- und Desorptionsenergie berechnet mit HSE25 Funktional für die Schichten mit den unterschiedlichen Bedeckungen und N_O -Defekt in der 1., 2. und 3. Bilage	78
6.4	Formations- und Desorptionsenergie berechnet mit PBE und HSE Funktionalen für die $\text{Zn}_{72}\text{NO}_{71}\text{H}_{11}$ -Schicht (mit einem fehlenden H an Zn, also Zn-db) mit N_O -Defekt in der 1.,2. und 3. Bilage	78
7.1	Geometrische Eigenschaften (Volumen der Elementarzelle V_{cell} , Energielücke E_g) von ZnO, Formationsenergie der neutralen Al_{Zn} und B_{Zn} Defekte und Umladungsniveau $\epsilon(0/-)$ berechnet mit unterschiedlichen Methoden. Die Formationsenergie ist berechnet mit sauerstoffreichen Bedingungen, wie im Text beschrieben (siehe Kap. 3). n.a. bedeutet nicht verfügbar.	83
7.2	Effektive Masse abgeleitet aus der Bandstruktur von ZnO und mit B- bzw. Al-dotiertem ZnO	88
A.1	Volumen und Gitterkonstanten von ZnO-Elementarzelle im Vergleich. HSE25 und HSE40 sind HSE-Funktionale mit dem Gewichtungsfaktor $\alpha=0.25$ und 0.36	109
D.1	Koordinaten der k-Punkte [103] in der hexagonalen Zelle	116
E.1	Vorgegebene NAO Basissätze für H, N, O und Zn	118

Erklärung

Hiermit versichere ich, Johann Gutjahr, diese Dissertation selbstständig und ausschließlich mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle wörtlich und inhaltliche übernommene Stellen sind von mir als solche gekennzeichnet.

Duisburg, den 15.08.2013

Johann Gutjahr